

50X1-HUM

Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied

50X1-HUM

DA INTELLIGENCE REPORT

(Use this form only in accordance
with instructions in SR 380-305-5)

CONFIDENTIAL

Transmitted are the following research papers pertaining to metallurgical research and extraction methods as they are presently being investigated in the USSR.

- a. "On the Utilization of Organic Silicated Coating in Ultramicro-analysis", by I.P. ALIMARIN and M. M. PETRIKOVA, Volume X, 1955. Academy of Sciences, USSR, Journal of Analytical Chemistry.
- b. "Segregation of Molybdenum and Iron by the Chromatographic Ion-exchange Method", by I. P. ALIMARIN and A. M. MEDVEDEVA. Working Committee for Analytical Chemistry, Academy of Sciences, USSR., 1955.
- c. "Separation of Beryllium from Aluminum and other Elements by the Extraction Method", by I.P. ALIMARIN and I.M. GIBALO, Academy of Sciences, USSR, Journal of Analytical Chemistry, Volume XI, Nr 4, 1956.
- d. "Vibrations of Platinum Microelectrodes", by I.P. ALIMARIN and Z.A. GALLAY, The Plant Laboratory, Nr 2, 1955.
- e. Supplement to Journal of Analytical Chemistry, Case. 4, 1956, Volume XI, (English language summary translation).
- f. "Amperometric Microdetermination of Iron, Chrome and Vanadium in Minerals, Ores and Mine Products", by I.P. ALIMARIN and B.P. ERID, The Plant Laboratory, Nr 11, 1952.
- g. "Microcolorimetric Separation of Vanadium from Minerals, Mine Products and Ores with the Aid of Benzidine", by I.P. ALIMARIN, Journal of Applied Chemistry, Volume XVII, Nr 1-2, 1944.

50X1-HUM

NOTE: Reproduction of this document in whole or in part is prohibited, if SECRET or TOP SECRET, except with permission of the issuing office. All requests for authority to reproduce will be directed to the Assistant Chief of Staff, G-2, Department of the Army.

CLASSIFICATION

NOTE: This document contains information affecting the national defense of the United States within the meaning of the Espionage Act, 50 U.S.C. 31 and 32, as amended. Its transmission or revelation of its contents in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

DA FORM 1048-1

REPLACES
CAUTION

CONFIDENTIAL SPECIAL HANDLING

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филиппова. Зав. лаб., 1948, **14**, 159.
2. Ю. И. Усатенко и О. В. Даценко. Зав. лаб., 1949, **15**, 779.
3. Ф. М. Шемякин, И. П. Харламов, Э. С. Мицеловский. Зав. лаб., 1950, **16**, 1124.
4. D. Thoms, E. St. Clair Gantz. Proc. Ind. Academy of Science, 1946, **56**, 130.
5. Ю. И. Усатенко и О. В. Даценко. Зав. лаб., 1948, **14**, 1323.
6. Д. И. Рябчиков. Сб. Исследования в области хроматографии. Изд. АН СССР, 1952.
7. R. Klement. Z. anal. Chem., 1952, **136**, 17.
8. Д. И. Рябчиков. Статья в сборнике «Хроматографический метод разделения ионов». ИЛ, 1949.
9. Л. В. Писаржевский. Избранные труды. Изд. АН СССР, 1936.
10. А. К. Бабко и А. Т. Филиппенко. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951.

Разделение молибдена и железа на катионитах

363

Таблица 6 (окончание)

Навеска г	Содержание Мо по паспорту	Найдено Мо	Ошибка
В железной руде			
0,1510	0,67	0,61	—0,03
0,1570	0,64	0,62	—0,02
0,1590	1,28	1,26	—0,02
0,1596	0,31	0,29	—0,02

Промежуток времени, прошедший с момента приливания перекиси водорода к раствору до момента пропускания раствора через колонку, влияет на сорбцию молибдена катионитом. Если раствор пропускали через смолу спустя не более 30 мин. после приливания перекиси водорода, то практически весь молибден обнаруживался в вытекающем растворе. Если же после прибавления перекиси водорода раствор был оставлен на 1 час, а затем пропущен через колонку, то молибден обнаруживался в вытекающем растворе не полностью.

Разработанная методика ионообменного отделения молибдена от железа была применена при анализе образцов стали, железной руды и ферромолибдена. Данные, приведенные в табл. 6, можно считать удовлетворительными.

Таким образом, нами показано, что молибден можно отделять от трехвалентного железа ионообменным методом в присутствии лимонной кислоты, если pH раствора равен приблизительно единице. От двухвалентного железа молибден можно отделять в более широком интервале pH (от 1,0 до 3,0 включительно). Различие в сорбируемости двухвалентного и трехвалентного железа из раствора, содержащих лимонную кислоту, объясняется различной стойкостью цитратных комплексов двухвалентного и трехвалентного железа.

Молибден можно отделять также от железа ионообменным методом в присутствии перекиси водорода. При этом ионы железа сорбируются катионитом, а молибден в виде комплексного аниона проходит в фильтрат.

Предложенные методы могут быть использованы для разделения молибдена и железа при анализе стали, железной руды и ферромолибдена.

Московский институт тонкой химической
технологии имени М. В. Ломоносова

Таблица 5

Влияние концентраций перекиси водорода на сорбцию молибдена в сернокислой среде

Концентрация H_2O_2 %	Взято Мо мг	Сорбировано Мо		Взято Мо мг	Сорбировано Мо	
		мг	%		мг	%
0,02	1,01	0,61	60,4	—	—	—
0,05	1,01	0,30	29,7	—	—	—
0,10	1,01	0,04	3,9	101,3	30,6	30,2
0,25	1,01	0,02	2,0	101,3	3,7	3,6
0,50	1,01	0,00	0,0	101,3	2,4	2,4
1,00	1,01	0,00	0,0	101,3	0,5	0,5
1,50	1,01	0,00	0,0	101,3	0,1	0,1
2,00	1,01	0,00	0,0	101,3	0,0	0,0
2,50	1,01	0,00	0,0	101,3	0,2	0,2

Таблица 6

Определение молибдена в стали, железной руде и ферромолибдене
(разделение в присутствии перекиси водорода)

Навеска г	Содержание Мо по паспорту	Найдено Мо	Ошибка
	%		

В стали

0,1576	0,31	0,31	0,00
0,1032		0,31	0,00
0,1048		0,31	0,00
0,1040		0,29	-0,02
0,1044		0,30	-0,01

В ферромолибдене

0,1032	58,85	58,96	+0,11
0,1020		59,11	+0,26
0,1010		58,71	-0,14
0,0518		58,64	-0,21

Таблица 4
Влияние концентрации серной кислоты на
сорбцию молибдена катионитом

Взято Мо мг	Концентрация H_2SO_4 г-экв/л	Сорбировано Мо	
		мг	%
1,01	0,09	0,99	98,0
1,01		0,98	97,0
1,01	0,24	0,98	97,0
1,01		0,99	98,0
1,01	0,48	0,94	93,0
1,01		0,95	94,1
1,01	0,71	0,92	91,0
1,01		0,93	92,1
1,01	0,95	0,83	82,1
1,01		0,82	81,2
1,01	1,49	0,69	68,3
1,01		0,70	69,3
1,01	2,03	0,68	67,3
1,01		0,66	65,3
1,01	2,50	0,58	57,4
1,01		0,56	55,4
1,01	2,98	0,50	49,5
1,01		0,47	46,5

через катионитовую колонку пропускали растворы, содержавшие 101,3 мг Мо в отсутствие серной кислоты и в присутствии 0,1 н. и 0,5 н. серной кислоты. Концентрация перекиси водорода в растворе была 1,0%.

Результаты опытов показывают, что анионный комплекс молибдена в кислом растворе достаточно устойчив:

Взято Мо мг	Концентрация		Найдено Мо мг
	H_2SO_4 г-экв/л	H_2O_2 %	
101,3	0,1	1,0	101,0
101,3	0,5	1,0	101,5

Таблица 3

Разделение молибдена и железа в стали при различных pH в присутствии лимонной кислоты

Взято стали, мг	Содержа- ние Мо по пас- порту, %	pH раствора	Найдено в фильтрате при растворении стали в			
			HCl+HNO ₃		HCl	
			Fe	Mo	Fe	Mo
			мг			
100,0	0,31	1,0	Не найдено	0,31 0,30	Не найдено	0,31 0,31
100,0	0,31	1,8	10,6	0,31 0,32	Не найдено	0,31 0,31
100,0	0,31	2,5	34,4	0,30 0,30		0,30 0,31
100,0	0,31	3,0	55,7	0,32 0,30	Не найдено	0,31 0,32
100,0	0,31	4,0—4,5	95,7	0,31 0,32	Не найдено	0,31 0,31
					10,5 10,5	0,31 0,30

Влияние концентрации перекиси водорода на сорбцию олибдена было исследовано в опытах с растворами молибдата аммония, содержащими 1,01 и 101,3 мг Мо в присутствии 0,1 н. серной кислоты. Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что в 0,1%-ном растворе перекиси водорода 1,01 мг Мо полностью переходит в фильтрат. Если же взято 101,3 мг Мо, то концентрация перекиси водорода должна быть не менее 1,0% для того, чтобы все взятое количество прошло в вытекающий раствор.

После опытов с растворами солей молибдена и железа в отдельности были проведены опыты со смесями солей молибдена и железа в сернокислой среде (0,1 н.) в присутствии перекиси водорода (0,1% для 1,01 мг Мо и 1,0% для 101,3 г Мо). В фильтратах определяли содержание молибдена и железа. Данные этих опытов показали, что в случае 1,01 мг Мо вполне достаточно собирать 200 мл вытекающего раствора, так как практически весь молибден вымывается первыми 150 мл раствора. Для 101,3 мг Мо общий объем вытекающего раствора должен быть 250—300 мл. Ни в одном из вытекающих растворов железо обнаружено не было.

Для выяснения устойчивости надмолибденовой кислоты в зависимости от концентрации серной кислоты в растворе

Таблица 2
Определение молибдена в стали, железной
руде и ферромолибдене
(разделение в присутствии цитрат-ионов)

Навеска, г	Содержание Мо по паспор- ту, %	Найдено Мо %	Ошибка %
В стали			
0,1044	0,31	0,31	0,00
0,1010		0,30	-0,01
0,1158		0,30	-0,01
0,1090		0,31	0,00
0,1506		0,32	+0,01
В ферромолибдене			
0,1470	58,85	58,60	-0,25
0,1484		58,89	+0,04
0,1016		59,07	+0,22
0,0520		58,73	-0,12
В железной руде			
0,1521	0,66	0,64	-0,02
0,1460	0,69	0,66	-0,03
0,1444	1,41	1,39	-0,02
0,1506	0,33	0,35	+0,02

деления молибдена от железа проводилось в сернокислой среде. Вначале исследовали влияние концентрации серной кислоты на сорбцию железа и молибдена. Результаты опытов приведены в табл. 4. Максимальная сорбция железа наблюдается при концентрации H_2SO_4 близкой к 0,1 н., хотя полная обменная емкость смолы еще далеко не исчерпана (3,4 мг-экв).

При $pH=5,5-6,0$ молибден сорбируется лишь на 75%, что связано с наличием в растворе значительного количества молибдат-ионов. При концентрации серной кислоты от 0,09 до 0,48 н., когда молибден находится в виде катиона, количество сорбированного молибдена составляет 95—99%. Уменьшение сорбции молибдена при дальнейшем увеличении концентрации кислоты объясняется тем, что исследуемый раствор уже частично является для смолы регенерирующим.

пропускали смесь через колонку катионита. В фильтратах определяли содержание железа и молибдена. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Из приведенных данных видно, что во всех опытах молибден количественно переходит в фильтрат. Железо сорбируется

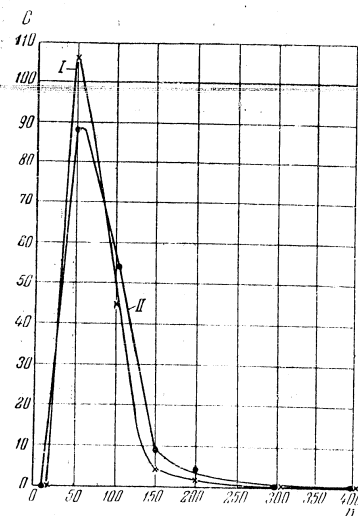


Рис. 4. Выходные кривые железа при его десорбции с катионита в солянокислой среде.

По оси ординат — концентрация железа в мг-экв/л, по оси абсцисс — объем фильтрата в мл.

I — скорость фильтрации раствора — 2 мл/мин, II — скорость фильтрации раствора — 5 мл/мин.

влияет на сорбцию трехвалентного железа, а молибден в солянокислой среде в присутствии перекиси водорода проходит в фильтрат. Однако отделить молибден от железа в солянокислой среде в присутствии перекиси водорода оказалось невозможным вследствие интенсивного разложения перекиси водорода в солянокислых растворах, содержащих молибден и железо.

Так как было замечено, что в сернокислых растворах не происходит такого бурного разложения перекиси водорода, то исследование по установлению оптимальных условий от-

далеко не полностью. В тех опытах, где сталь растворяли в смеси соляной и азотной кислот с образованием трехвалентного железа, последнее поглощалось полностью лишь при $pH=1,0$. В случае растворения стали в соляной кислоте ионы двухвалентного железа полностью поглощались в интервале pH от 1,0 до 3,0. Лишь при $pH=4,0-4,5$ железо обнаруживалось в фильтрате. Разницу в сорбируемости двух- и трехвалентного железа из лимоннокислого раствора можно объяснить различной прочностью цитратных комплексов этих ионов.

Отделение молибдена от железа в присутствии перекиси водорода.

Предварительными опытами было установлено, что перекись водорода не

Разделение молибдена и железа на катионитах

357

В этих же условиях было произведено отделение молибдена от железа в искусственных смесях с различным отношением Fe : Mo (табл. 1).

Таблица 1

Разделение молибдена и железа в присутствии лимонной кислоты. 10 г катионита СВС в II-форме. Скорость протекания раствора 3 мл/мин; концентрация лимонной кислоты 1 М/л; pH раствора 1,0; объем раствора 50 мл

Взято, мг		Отношение Fe : Mo	Найдено в фильтрате, мг		Ошибка определения Mo в мг
Fe	Mo		Fe	Mo	
146,7	101,3	1		100,6	-0,7
146,7	20,3	7		20,2	-0,1
146,7	1,013	145	Не найдено	1,050	+0,037
146,7	0,502	290		0,506	-0,004
146,7	0,101	1450		0,097	-0,004
293,4	0,101	2900		0,106	+0,005
366,8	0,101	3600	43,0	0,098	-0,003
733,5	0,101	7200	354,6	0,102	+0,001

Из данных этих опытов видно, что отделить железо и количественно определить молибден при выбранных условиях можно при отношении Fe : Mo, не превышающем 3000 : 1, т. е. если молибдена в смеси имеется не менее 0,03%.

Нами было проведено также отделение молибдена от железа при анализе образцов стали, железной руды и ферромолибдена. Результаты этих определений можно считать удовлетворительными (табл. 2).

Для регенерации катионита был использован 10%-ный раствор соляной кислоты. Результаты десорбции железа при различной скорости протекания раствора (рис. 4) показывают, что для практически полного извлечения железа из катионита 10%-ной соляной кислотой требуется не менее 250 мл при скорости фильтрации в 5 мл/мин и не менее 150 мл при скорости фильтрации 2 мл/мин.

Отделение молибдена от железа в стали проводилось также при различных pH раствора. Навески (по 0,1000 г) растворяли или в смеси концентрированных соляной и азотной кислот или в концентрированной соляной кислоте. После удаления избытка кислот выпариванием добавляли цитратный буферный раствор для создания определенного pH, и

кислоты от 0,01 до 0,1 М/л железо сорбировалось полностью. С 0,2 н. концентрации HCl железо начинает проходить в фильтрат, и с дальнейшим увеличением концентрации HCl сорбция железа все более уменьшается.

В присутствии 1 М лимонной кислоты на кривой сорбции имеется максимум. При 0,01 н. соляной кислоте железо сорбируется лишь на 44%, при 0,05 н. — на 99% и при 0,1 н. кислоте — на 100%; при дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты сорбция железа падает.

Очевидно, что чем выше pH раствора, тем анионный цитратный комплекс трехвалентного железа более устойчив. Поэтому уже при $pH=2,0$ значительная часть железа оказывается в фильтрате. При увеличении концентрации HCl (до $pH=1$) устойчивость комплексного соединения падает, вероятно, вследствие уменьшения диссоциации относительно слабой лимонной кислоты. Железо в этом случае находится в виде катиона Fe^{3+} и, возможно, в виде $FeCl^{2+}$ и $FeCl_2^+$ и сорбируется смолой. При дальнейшем увеличении кислотности раствора наблюдается «проскок» железа, частично — вследствие

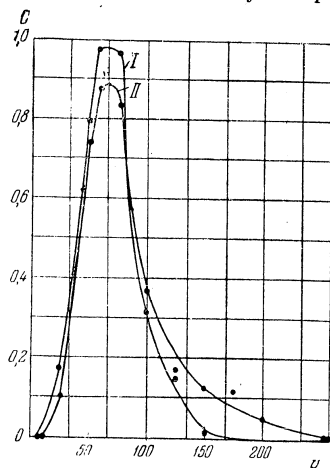


Рис. 3. Выходные кривые молибдена в присутствии железа при сорбции из лимоннокислых растворов.

По оси ординат — концентрация молибдена в мг-экв/л; по оси абсцисс — объем фильтрата в мл;
I — содержание Мо — 1 мг,
II — содержание Мо — 100 мг.

возможного образования анионного комплекса $FeCl_4^-$, а частично — вследствие вытеснения ионов железа ионами водорода.

После опытов с растворами солей молибдена и железа в отдельности были проведены опыты со смесями солей молибдена и железа в кислой среде (в 0,1 н. соляной кислоте в концентрации 1 М/л). В вытекающих растворах определяли содержание железа и молибдена. Железо в фильтратах обнаружено не было, а из данных этих опытов (рис. 3) следует, что для извлечения из колонки молибдена необходимо производить промывание ее водой до тех пор, пока объем вытекающего раствора будет не менее 150 мл в случае 1 мг Мо и не менее 250 мл в случае 100 мг Мо.

В растворе молибдатов существует равновесие между комплексными катионами и анионами [8]. Чем ниже pH раствора, тем сильнее равновесие $\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ = \text{MoO}_2^+ + 6\text{H}_2\text{O}$ смещено в сторону образования комплексных катионов. Цитрат-ионы образуют комплексное соединение с молибденом. Поэтому в слабокислой среде (0,1 н. HCl) вследствие комплексообразующего действия лимонной кислоты молибден проходит

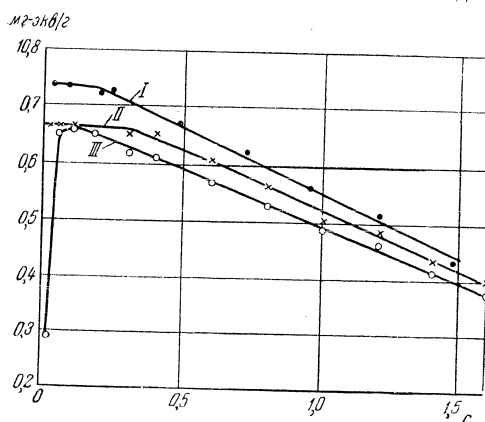


Рис. 2. Влияние концентрации кислоты на сорбцию железа.

I — H_2SO_4 ; II — HCl; III — HCl в присутствии 1М лимонной кислоты.
По оси ординат — количество сорбированного железа в мг-экв, по оси абсцисс — концентрации соляной кислоты в г-экв/л.

в фильтрат. При увеличении концентрации соляной кислоты (0,5 н.) прочность цитратного комплекса оказывается уже недостаточной, и часть молибдена сорбируется катионитом.

Возможность такого толкования видна из того, что в отсутствие цитрат-ионов молибден практически полностью сорбировался катионитом. Следовательно, чем выше концентрация соляной кислоты в растворе, тем выше должна быть и концентрация лимонной кислоты для того, чтобы получить молибден в фильтрате.

В опытах по изучению сорбции трехвалентного железа катионитом в зависимости от концентрации соляной и лимонной кислот было взято хлорное железо с содержанием Fe^{3+} — 146,7 мг. Из полученных результатов (рис. 2) следует, что в отсутствие лимонной кислоты и при концентрации соляной

твора составляла 3 мл/мин, а объем анализируемого раствора — 50 мл.

Отделение молибдена от железа в присутствии лимонной кислоты. Изучение влияния концентрации лимонной кислоты на сорбцию молибдена было проведено с растворами молибдата, содержание молибдена в которых составляло 1,01 и 101,3 мг; концентрация лимонной кислоты изменялась от 0,005 до 1 М/л.

В одной серии опытов растворы содержали, кроме лимонной кислоты, 0,1 н. соляную кислоту, а в другой серии — 0,5 н.

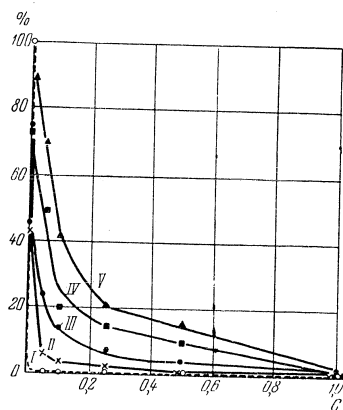


Рис. 1. Влияние концентрации лимонной кислоты на сорбцию молибдена катионитами.

I — 1,01 мг Мо, 0,1 н. HCl; II — 101,3 мг Мо, 0,1 н. HCl; III — 101,3 мг Мо, 0,5 н. HCl; IV — 1,01 мг Мо, 0,5 н. HCl (на СВС); V — 1,01 мг Мо, 0,5 н. HCl. По оси ординат — количество сорбированного молибдена в процентах, по оси абсцисс — концентрация лимонной кислоты (м).

соляную кислоту. В вытекающих растворах определялось содержание молибдена. Из данных этих опытов (рис. 1) следует, что в присутствии 0,1 н. HCl молибден, если его взято мало, полностью проходит в фильтрат при всех испытанных концентрациях лимонной кислоты.

В присутствии 0,5 н. HCl молибден частично сорбируется катионитом и в тем большей степени, чем меньше концентрация лимонной кислоты. Для полного прохождения молибдена в фильтрат необходимо, чтобы концентрация лимонной кислоты в растворе была равна 1 М/л. При этом для каждой данной концентрации лимонной кислоты сорбция молибдена больше в случае применения в качестве сорбента вофатита Р.

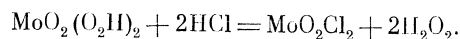
Опыты с растворами, содержащими 101,3 мг Мо, показывают, что соляная кислота способствует поглощению молибдена из растворов, содержащих лимонную кислоту. Объяснить это можно следующим образом.

отделения молибдена от железа методом ионного обмена в присутствии цитратных ионов, и установить оптимальные условия разделения этих элементов.

Для отделения молибдена от железа мы использовали свойство молибдена образовывать комплексные соединения с перекисью водорода. Благодаря образованию этих соединений многие реакции молибдат-иона в присутствии перекиси водорода, как известно, становятся замаскированными.

П. Меликов и Л. В. Писаржевский [9] рассматривают полученные ими комплексные соединения ряда элементов, в том числе и молибдена, с перекисью водорода, как соли перекиси водорода: $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{H})$, $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{H})_2$.

Устойчивость этих соединений, имеющих характер надкислот, в сильной степени зависит от pH раствора. В достаточно кислой среде они разлагаются вследствие образования малодиссоциированных молекул H_2O_2 :



В щелочной среде образуются соли надкислот. А. К. Бабко [10] описаны комплексные соединения некоторых элементов с перекисью водорода, образующиеся в сильноокислых растворах и отличающиеся от описанных выше надкислот тем, что координированной группой является не анион O_2^{2-} , а молекула перекиси водорода. Эти соединения, представляющие собой продукты присоединения одной граммолекулы перекиси водорода к 1 граммиону элемента, независимо от состояния, в котором находится элемент, устойчивы по отношению к кислотам и при повышении pH могут переходить в соединения типа перекисей и надкислот. В присутствии избытка перекиси водорода их устойчивость повышается.

В настоящей работе мы поставили целью найти условия, при которых молибден даст с перекисью водорода достаточно устойчивый анионный комплекс для того, чтобы можно было отделить молибден от железа при помощи ионного обмена. При этом мы интересовались поведением этого комплексного соединения в кислой, а не в щелочной среде, так как при этом ионы трехвалентного железа находятся в растворе.

Таким образом, для отделения молибдена от железа ионно-обменным методом мы воспользовались как лимонной кислотой, так и перекисью водорода.

В качестве сорбентов нами были использованы катиониты СБС и вофатит Р. Смола в каждом опыте бралась в количестве 10 г с диаметром зерен 1—1,5 мм. Скорость пропускания рас-

что нежелательно вследствие пептизации смол и сократило бы время проведения анализа.

Железо, как известно, дает с многими органическими кислотами комплексные соединения 4. Устойчивость этих соединений в сильной степени зависит от pH раствора: в большинстве случаев чем выше pH раствора, тем выше устойчивость комплексного соединения. Молибден также дает относительно прочные комплексные соединения с рядом органических кислот (щавелевой, лимонной и др.). Поэтому представляет интерес при отделении молибдена от железа методом ионообменной хроматографии использовать процесс комплексообразования. С этой целью нами был испытан ряд комплексообразователей; пирофосфорная, лимонная, винная, щавелевая и сульфосалициловая кислоты.

Опыты проводились в кислой и щелочной средах как с трехвалентным железом и шестивалентным молибденом в отдельности, так и при их совместном присутствии. При этом для отделения молибдена от железа оказались пригодными только винная и лимонная кислоты. В присутствии же других исследованных нами комплексообразователей железо и молибден или не разделяются на катионите или для разделения их необходимо применять щелочные растворы, что нежелательно по указанной выше причине. В дальнейшем мы выбрали в качестве комплексообразующего реагента лимонную кислоту.

В литературе имеются данные по отделению железа от молибдена и других элементов в присутствии лимонной кислоты методом ионного обмена. Ю. И. Усатенко и О. В. Даденко [5] использовали тартрат- и цитрат-ионы для отделения кальция и магния от железа и алюминия в железной руде при помощи катионита. При этом кальций и магний поглощались катионитом, а железо и алюминий связывались в комплексные анионы и не задерживались смолой.

В опытах Ю. Б. Герлита [8] при пропускании цитратного раствора, содержащего железо и алюминий, через катионит в аммонийной форме, железо в составе комплексного иона $\text{Fe}(\text{Cit})_2^{3-}$ почти полностью проходило в раствор при $\text{pH}=1,6$.

Р. Клемент [7] отделял молибден от ряда катионов, в том числе и от железа, пропуская через катионит лимоннокислый раствор подлежащих разделению катионов. При этом смолой сорбировалось железо. Это различие в сорбируемости железа катионитом из лимоннокислых растворов связано, повидимому, с кислотностью среды, обуславливающей различное состояние ионов железа в растворе [8]. Поэтому в настоящей работе мы сделали попытку выяснить факторы, влияющие на условия

50X1-HUM

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ КОМИССИИ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
1955 г. Том VI (IX)

50X1-HUM

И. П. АЛИМАРИН и А. М. МЕДВЕДЕВА

РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ЖЕЛЕЗА
МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Разделению молибдена и железа методом ионного обмена посвящен ряд работ, выполненных главным образом советскими исследователями.

Авторы этих работ использовали то обстоятельство, что в кислой среде молибден находится в виде иона MoO_2^{2+} и поэтому сорбируется катионитом, а в щелочной среде — в виде MoO_4^{2-} и поэтому может быть извлечен из катионита щелочью.

В качестве сорбентов были использованы по преимуществу сульфуголь и вофатит Р.

В работе Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филинковой [1] описаны опыты по поглощению молибдена и железа катионитом из сернокислого раствора и извлечению молибдена разбавленным водным раствором аммиака; Ю. И. Усатенко и О. В. Даценко [2] применили сульфуголь для отделения молибдена от железа при анализе ферромolibдена. Сущность определения заключается в пропускании через сульфуголь раствора ферромolibдена в кислоте и последующем извлечении молибдена разбавленным раствором едкого натра. Применить вместо сульфугля вофатит Р не оказалось возможным из-за его взаимодействия со щелочью.

Ф. М. Шемякин и сотрудники [3] для отделения молибдена от железа также использовали сульфуголь.

В. Ф. Торопова и Г. З. Срубинская для отделения молибдена от железа использовали вофатит Р. Молибден извлекался из катионита разбавленным раствором аммиака.

Более предпочтительно, однако, разделять молибден и железо в таких условиях, при которых железо сорбировалось бы катионитом, а молибден проходил в фильтрат. Это позволило бы избежать извлечения молибдена из смолы щелочью,

50X1-HUM

- 3) свести к нулю имеющуюся обычно при титровании ошибку, связанную со скоростью вытекания раствора из горизонтальной бюретки;
- 4) предупредить выплзание солей на наружные стенки сосуда;
- 5) заметно снизить скорость испарения из малых объемов за счет спрямления мениска;
- 6) увеличить точность отмеривания растворов в капиллярах;
- 7) существенно снизить потери вещества на стенках сосуда, связанные с адсорбцией.

Следует думать, что гидрофобизация различных стеклянных изделий найдет в дальнейшем широкое применение в микро- и ультрамикрoанализе.

Поступила в редакцию
24.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Алимариц, М. Н. Петрикова, Ж. анал. хим. 7, 341 (1952).
2. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз (1949).
3. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Природа 5, 22 (1954).
4. И. М. Корсман, Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949.
5. И. П. Алимариц, М. Н. Петрикова, Ж. анал. хим. 9, 11 (1954).
6. А. А. Бенедетти-Пихлер, Техника неорганического микроанализа, Изд. ИЛ, М., 1951.
7. I. Schoonenberg, J. Research Natl. Bur. Standards 15, 377 (1935).
8. J. Hensley, A. Long, J. Willard, Ind. Eng. Chem. 41, 1415 (1949).

ки которых вырезали из покровных стекол и помещали их в гнездышки плексигласовой формы размером $2 \times 1 \times 3$ мм (рис. 4). Стенки сосудов предварительно тщательно очищали от жира и мыли спиртовым раствором щелочи, затем споласкивали дистиллированной водой и часть из них обрабатывали раствором метилхлорсилана, как описано выше. В одно из гнездышек формы вставляли стенки, смачивающиеся водой, в другое — стенки, покрытые слоем кремнийорганического соединения. Вносили микропипеткой в полученные таким образом сосуды равные объемы одного и того же раствора, после чего плексигласовую форму помещали во влажную камеру, где выдерживали раствор в сосудах определенный промежуток времени. Затем раствор и промывные воды из сосудов переносили на мишени для счета; разбирали сосуды, тщательно споласкивая стенки дистиллированной водой и, присоединяя ее к промывным водам, подсушивали стенки, прикасаясь к ним уголком кусочка фильтровальной бумаги, и помещали их на предметное стекло, служившее подложкой при измерениях на счетчике. Некоторые опыты были поставлены так, что один и тот же сосуд составлялся из стенок смачивающихся и гидрофобизованных, а затем вычислялась разница в адсорбции на единицу поверхности стенок.

В табл. 2 приведены результаты адсорбции ионов RaE и Ag^+ стенками микрососудов.

Из табл. 2 видно, что на гидрофобизованных стенках адсорбируется в два, три, пять и даже семь раз меньше вещества. Причем, чем менее кислый раствор, тем больше эта разница. Таким образом, наибольший эффект от употребления гидрофобизованной посуды можно получить, работая с нейтральными водными растворами, что и является существенным выигрышем, так как из сильно кислых растворов адсорбция невелика и при работе с обычной посудой.

Таблица 2

Адсорбция ионов RaE и Ag стенками микрососудов, $\frac{S}{V} = 15$

Элемент	Концентрация элемента в мг/мл	Концентрация HNO_3 в N	Время выдержки в час	Суммарная активность раствора и промывных вод имп/мин.		Активность стенок сосудов имп/мин.		% адсорбции	
				I*	II*	I	II	I	II
RaE	10^{-14}	0,1	1	7050	7300	980	160	14	2,2
		0,1	1	4200	3070	670	108	17	3,5
		0,1	22	—	2900	—	130	—	4,5
		0,1	20	5300	6000	795	455	15	7,6
		0,5	2/3	7950	8600	48	23	0,6	0,27
Ag	80	0,5	2	975	1100	33	18	3,4	1,65
		0,3	3,5	675	690	27	13	4,0	1,85
		0,001	2/3	1063	915	81	32	7,6	3,5

* I — обычный микрососуд; II — микрососуд с гидрофобизованными стенками.

ВЫВОДЫ

Показано, что, применяя кремнийорганические покрытия в ультрамикрoанализе, можно:

- 1) исключить необходимость ополаскивания посуды;
- 2) перемешивать осадки кончиком пипетки без риска потерь за счет прилипания к нему осадка;

на границе этой поверхности с раствором. Поэтому такое явление, как выхождение солей на наружные стенки капиллярных сосудов, а также каломельных микроэлектродов, устраняется их гидрофобизацией. Об этом наглядно свидетельствует фотография (рис. 1).

Уменьшение поверхностного натяжения вследствие обработки стеклянной поверхности метилхлорсиланом не сказывается отрицательно на прочности удерживания раствора в горизонтально расположенном капиллярном сосуде, потеря раствора из такого микрососуда за счет проливания может иметь здесь место лишь при его энергичном встряхивании. С другой стороны, в покрытый кремнийорганическим соединением капилляр водный раствор из более широкого сосуда самопроизвольно уже не поднимается. В этой связи следует заметить, что для гидрофобизованной бюретки, работающей при помощи уравнительного устройства [5], необходима значительно большая разность уровней при забирации раствора в бюретку, чем обычно.

Упомянем здесь также о том, что кремнийорганическая пленка с успехом заменяет парафин на конденсорной наложке [6].

Ранее [1] нами подробно был рассмотрен вопрос о влиянии кривизны поверхности жидкости в капиллярах на скорость испарения жидкостей из них.

Свободная поверхность жидкости в капиллярных сосудах, обработанных раствором кремнийорганического соединения, существенно сокращается за счет спрямления мениска (краевой угол на гидрофобизованной поверхности равен $90-110^\circ$, тогда как на обычном стекле он равен 0°), что видно из рис. 2. Вследствие этого заметно снижается скорость испарения из таких сосудов. На рис. 3 показана сравнительная скорость испарения в одинаковых условиях из микрососудов с плоским и вогнутым мениском.

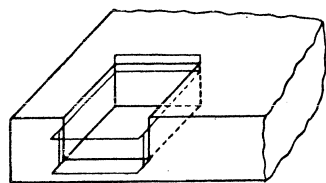


Рис. 4. Разборный микрососуд

Кроме того, по плоскому мениску более просто и точно можно вести отсчет объемов в бюретках и сосудах при помощи окулярной шкалы, так как видна одна, всегда строго определенная линия мениска, что особенно удобно для работы с сильно окрашенными растворами.

Известно, что между ионами раствора и стеклянной поверхностью происходят обменные реакции. Чем больше отношение поверхности к объему, тем больше потери вещества за счет адсорбции его на стенках сосуда, особенно из разбавленных растворов [7]. Высокое отношение $\frac{S}{V}$ в ультрамикрометод [1] заставляет обращать особое внимание на возможность такой потери даже из растворов обычной концентрации. Воспрепятствовать взаимодействию раствора со стеклом можно, покрыв стенки сосуда гидрофобной пленкой. Проведенное исследование показало, что при работе в таких сосудах потери вещества за счет адсорбции заметно уменьшаются. Использование меченых атомов для изучения адсорбции [8] дало возможность прямо и быстро получать надежные результаты.

Опыты проводили с RaE и Ag^{110} при различной кислотности растворов. Для того чтобы иметь возможность непосредственно контролировать поверхность, взаимодействующую с веществом, и в то же время сохранить $\frac{S}{V}$ ультрамикрометода, пользовались разборными микрососудами, стен-

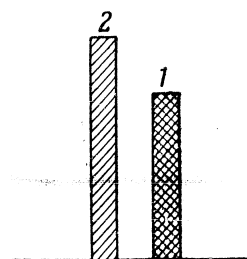


Рис. 3. Скорость испарения из микрососудов:
1 — из обработанного раствором метилхлорсилана, 2 — из необработанного

ного явления не наблюдается. Сводится к нулю в такой посуде и имеющая место при титровании ошибка, связанная обычно со скоростью вытекания раствора из горизонтальной бюретки [4].

Обработанный метилхлорсиланом кончик микропипетки обладает тем большим преимуществом, что на нем не уносится образующийся при выполнении соответствующей операции осадок; кроме того, перемешивание,

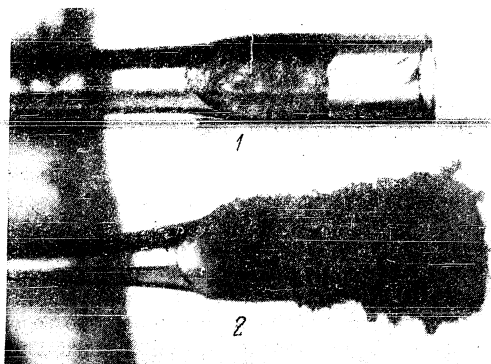


Рис. 1. Микрососуды после упаривания раствора NH_4NO_3 :

1 — микрососуд, обработанный раствором метилхлорсилана;
2 — необработанный

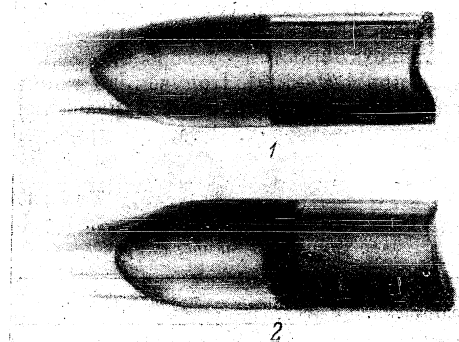


Рис. 2. Формы менисков в микрососудах:

1 — микрососуд, обработанный раствором метилхлорсилана;
2 — необработанный

необходимое при промывании осадка, которое в ультрамикрометоду обычно осуществляется при помощи кончика пипетки, не приводит к потере осадка за счет прилипания. Следует также отметить, что осадки, например сульфидов, осаждаемые в микрососуде с гидрофобизованными стенками, хорошо собираются при центрифугировании в конусной части сосуда, не размазываясь по его стенкам. Хорошо известное аналитикам использование осадков органических соединений с металлами, например диметилглиоксимины никеля, в данном случае не наблюдается.

Плохая смачиваемость гидрофобизованной поверхности водными растворами является следствием уменьшения поверхностного натяжения

ЖУРНАЛ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том X

1955

Вып. 4

О ПРИМЕНЕНИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
В УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗЕ

И. П. Алимарин и М. Н. Петрикова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР,
Москва

Возможность определения малых количеств вещества при помощи общеизвестных химических реакций в ультрамикроскопическом анализе обеспечивается сохранением обычных концентраций реагирующих веществ путем соответствующего сокращения объема растворов. Это ведет к увеличению (по сравнению с макрометодом) относительной поверхности раствора и сосуда, т. е. к увеличению поверхности единицы объема за счет того, что поверхность сокращается в меньшей степени, чем объем. Вследствие этого в данном случае приобретают особенное значение явления, связанные с наличием большой поверхности соприкосновения раствора со стенками сосуда, а также с использованием в качестве посуды капилляров [1]. Эти явления могут быть в значительной степени устранены, если стенки микрососудов покрыть слоем кремнийорганического соединения [2,3].

Гидрофобизацию стеклянных стенок сосудов мы производили обработкой их тщательно очищенной поверхности 3%-ным раствором метилхлорсилана (CH_3SiCl_2) в четыреххлористом углероде, после чего нагревали сосуды в течение часа при $120-130^\circ$. Полученная таким образом пленка устойчива к действию водных растворов солей, разбавленных кислот, менее устойчива в щелочных растворах. В табл. 1 приведены соответствующие данные.

Таблица 1
Устойчивость гидрофобной пленки
(при комнатной температуре)

Концентрация растворов в N	Время в час.			
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH
0,1	>15	>15	>15	2
0,5	15	2,5	15	1
1,0	3	1,5	1,5	0,5
3,0	1	1	1	0,25
6,0	0,5	0,5	0,5	—

Покрытая пленкой метилхлорсилана стеклянная поверхность не смачивается водными растворами, что дает возможность манипулировать с ними, не ополаскивая используемой при этом посуды. При помощи растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, меченных Co^{60} , промеряя по γ -излучению промывные воды и сосуд, можно убедиться, что даже при самом тщательном опорожнении микрососуда на его стенках остается от 0,5 до 2% раствора. В случае же пользования посудой с гидрофобизованными стенками подоб-

50X1-HUM

Академия Наук СССР
Журнал аналитической химии
Том X, вып. 4, 1955

50X1-HUM

И. П. Алимарин и М. Н. Петрикова

О ПРИМЕНЕНИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
В УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗЕ

50X1-HUM

50X1-HUM

ЛИТЕРАТУРА

1. Steinbach J. E., Freiser H., Anal. Chem. 25, 6, 881 (1953); 26, 2, 375 (1954).
2. Příbil R., Komplexony v Chemické Analýse, Praha, 1953.
3. Van Uilert L. G., Fernelius W. G., Douglas B. E., J. Am. Chem. Soc. 75, 14, 2736 (1953).
4. Schwarzenbach G., Gut R., Ackerman G., Helv. Chim. Acta 37, 937 (1954).
5. Adam J. A., Booth E., Strickland J. D., Anal. chim. Acta 6, 462 (1952).
6. Abrahamczik E., Mikrochim. Acta 36—37, 404 (1951).
7. Schwarzenbach G., Biederman W., Helv. Chim. Acta 31, 459 (1948).

к сухому остатку приливают 15—20 мл воды, 1 мл конц. соляной кислоты и осаждают бериллий аммиаком.

К раствору, оставшемуся после отделения бериллия, приливают 4—5 мл конц. аммиака, 5 мл ацетилацетона, 7 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют алюминий. Извлечение повторяют три раза. Из органической фазы алюминий рекстрагируют точно так же, как бериллий, и определяют в виде Al_2O_3 . Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение бериллия и алюминия после их разделения экстракцией

Взято в мг		Найдено в мг	
BeO	Al_2O_3	BeO	Al_2O_3
19,32	—	19,30	—
—	18,94	—	18,91
3,86	23,67	3,85	23,62
11,58	18,94	11,60	18,94
19,32	18,94	19,29	18,93
23,16	1,89	23,11	1,90

Таблица 2

Результаты определения бериллия в бериллиевой бронзе (CO-110)

Навеска в мг	Содержание Be в мг по паспорту	Найдено Be в мг	Расхождение в мг
209,4	4,30	4,28	—0,02
298,4	6,32	6,34	+0,02
153,2	3,24	3,21	—0,03

Из табл. 1 следует, что бериллий полностью отделяется от алюминия. Ошибка определения не превышает 0,4%. Качественными реакциями в осадке окиси бериллия алюминий не обнаружен.

Вышеописанный метод мы применили при анализе бериллиевой бронзы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В БРОНZE

В нашем распоряжении был стандартный образец бронзы (CO-110), содержащий 2,12% Be, 0,176% Fe, 0,04% Al, 97,26% Cu и небольшие количества других элементов.

Навеску бронзы 150—300 мг растворяют в 40—45 мл азотной кислоты (1 : 3) при нагревании. Раствор выпаривают почти досуха, сухой остаток растворяют в 20—40 мл дистиллированной воды, переносят в делительную воронку, приливают 6%-ный водный раствор трилона Б из расчета 2 г трилона Б на каждые 100 мг сплава (объем исследуемого раствора 90—120 мл) прибавляют аммиак (1 : 4) до слабого запаха и хорошо перемешивают. Затем добавляют при перемешивании 3 мл ацетилацетона, 12 мл четыреххлористого углерода и встряхивают 5—7 мин. Органический растворитель сливают и экстракцию повторяют еще два раза, приливая каждый раз по 3 мл ацетилацетона и 12 мл четыреххлористого углерода. Бериллий определяют в виде BeO после рекстракции его из органической фазы. После отделения бериллия к исследуемому раствору приливают 5 мл конц. аммиака, 1 мл ацетилацетона, 12 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют алюминий и железо.

Результаты определения бериллия в бронзе приведены в табл. 2.

Таким образом, метод позволяет достаточно точно и быстро определять бериллий в бронзе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена экстрагируемость ацетилацетонатов алюминия, хрома, кобальта, железа, никеля, марганца, цинка, кадмия, свинца, меди, кальция и магния в присутствии трилона Б органическими растворителями (четырехлористый углерод, хлороформ, н. бутанол, изоамиловый спирт).

2. Найдены условия количественного извлечения ацетилацетоната бериллия в присутствии трилона Б и отделения его от алюминия.

3. Разработан сравнительно быстрый и точный метод отделения и определения бериллия в бронзе.

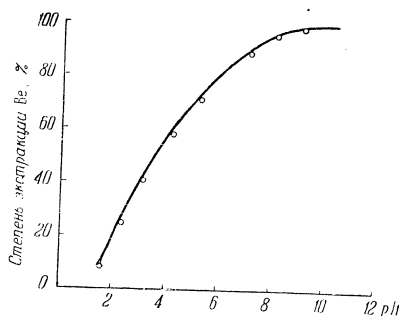
Поступила в редакцию
26.XI.1955

Способность ацетилацетонатов экстрагироваться органическими растворителями и значительное отличие устойчивости ацетилацетонатов и комплексонатов алюминия и бериллия использовано нами для отделения бериллия от алюминия и других элементов.

ЭКСТРАКЦИЯ БЕРИЛЛИЯ

Ацетилацетон, применявшийся в работе, предварительно подвергался очистке. Для удаления уксусной кислоты 200 мл ацетилацетона встряхивали с 20 мл разбавленного 1 : 10 аммиака, а затем два раза с 20 мл дистиллированной воды. Очищенный таким образом ацетилацетон перегоняли и собирали фракцию, кипящую при 135—137°.

Изучались условия экстракции ацетилацетоната бериллия четыреххлористым углеродом в присутствии трилона Б в зависимости от ряда факторов (рН среды, концентрация трилона Б и ацетилацетона, присутствие посторонних ионов и др.).



Опыты проводили с 10 мг бериллия в объеме 10 мл в присутствии 5 мл 0,05 М-раствора трилона Б и 5 мл 15%-ного водного раствора ацетилацетона. Экстракцию повторяли три раза, беря по 7 мл четыреххлористого углерода. Установлено, что концентрация трилона Б и посторонние ионы (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+) заметно не влияют на экстракцию бериллия. Степень экстракции бериллия в значительной мере зависит от концентрации водородных ионов (рисунок). Бериллий практически полностью экстрагируется при pH 9.

Опыты, поставленные в аналогичных условиях с растворами солей железа (III), алюминия, хрома, кобальта, никеля, марганца, цинка, кадмия, свинца, меди, кальция и магния, показали, что эти катионы не экстрагируются и могут быть отделены от бериллия.

ОТДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ ОТ АЛЮМИНИЯ

На основании различия свойств ацетилацетонатов и комплексонатов бериллия и алюминия нами разработан экстракционный метод их разделения, заключающийся в следующем.

К раствору в делительной воронке (10—15 мл, pH 4—5), содержащему бериллий и алюминий, последовательно прибавляют 12—15 мл 0,05 М водного раствора трилона Б, 5 мл 15%-ного водного раствора ацетилацетона, 2 капли концентрированного аммиака, смесь хорошо перемешивают затем приливают 8 мл четыреххлористого углерода и встряхивают 5—7 мин. После встряхивания, слой органического растворителя сливают и экстракцию повторяют еще два раза, приливая каждый раз по 5 мл раствора ацетилацетона, 2 капли концентрированного раствора аммиака и 8 мл четыреххлористого углерода.

Собрав все три порции четыреххлористого углерода в делительную воронку, приливают 20 мл воды, 15 мл конц. соляной кислоты и реактивируют бериллий в водный слой. После отделения органической фазы водный слой выпаривают почти досуха,

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том XI

1956

Вып. 4

ОТДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ ОТ АЛЮМИНИЯ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

Н. Н. Акимарин и Н. М. Гибало

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

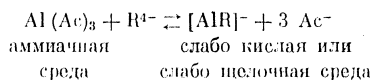
Большинство методов определения бериллия связано с предварительным отделением его от ряда элементов, в частности от алюминия и железа. Химические свойства бериллия и алюминия очень близки, и количественное разделение их представляет значительные трудности. Многие из существующих методов разделения бериллия и алюминия основаны на реакциях осаждения; они не обеспечивают необходимой точности и быстроты анализа.

Нами была поставлена задача разработать при помощи двух комплексообразующих веществ, ацетилацетона и трилона Б (комплексона III), новый экстракционный метод разделения бериллия и алюминия. Известно, что ацетилацетон [1] и трилон Б [2] образуют с многими элементами прочные внутрикомплексные соединения. Ацетилацетонат бериллия представляет собой довольно устойчивое соединение (рК 12,36) [3]; комплексонат бериллия значительно менее устойчив [4]. Алюминий наоборот, с трилоном Б образует более устойчивое комплексное соединение (рК 16,43) [4], чем с ацетилацетоном. Ацетилацетонаты многих элементов растворяются в органических растворителях [5, 6], в то время как комплексонаты этим свойством не обладают.

Нами было изучено поведение ацетилацетонатов ряда катионов II, III и IV аналитических групп при экстракции различными органическими растворителями (четырёххлористый углерод, хлороформ, *n*-бутанол, изомамилловый спирт) в присутствии трилона Б.

Опыты показали, что в присутствии трилона Б хорошо экстрагируется только ацетилацетонат бериллия. Лучшим экстрагентом оказался четырёххлористый углерод. Ацетилацетонаты других двухвалентных катионов ни одним из указанных растворителей не экстрагируются. Что касается трехвалентных катионов (Al, Fe), то они экстрагируются только в сильно аммиачной среде (рН 12). В слабо кислой или слабо щелочной среде экстракции не наблюдается. Такое поведение трехвалентных катионов, вероятно, может быть объяснено тем, что они с трилоном Б образуют [7], в отличие от двухвалентных, два типа ионов $[Me^{III}R]^-$ и $[Me^{III}R(OH)]^{2-}$ (R — радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты). Аммиачная среда способствует образованию ионов типа $[Me^{III}R(OH)]^{2-}$.

Гидроксильные ионы, координируясь вокруг центрального атома, понижают устойчивость комплексного соединения. Этим, вероятно, и объясняется резкое уменьшение устойчивости комплексоната алюминия в аммиачной среде. Если в растворе комплексоната присутствует ацетилацетон*, то образуется не комплексонат, а более устойчивый ацетилацетонат алюминия. Уравнение реакции можно представить в следующем виде:



* As — ацетилацетон.

50X1-HUM

Академия Наук СССР
Журнал аналитической химии

50X1-HUM

И. П. Алимарин и И. М. Гибало

ОТДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ ОТ АЛЮМИНИЯ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ
МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

50X1-HUM

50X1-HUM

Кривые амперометрического титрования, полученные с вибрирующим микроэлектродом, приведены на рис. 3. В случае применения сосуда, рекомендованного И. П. Алимариным и Б. И. Фридом², можно производить титрование в объеме 1–2 мл.

Для более быстрого перемешивания ре-

² И. П. Алимарин и Б. И. Фрид. За-водская лаборатория, XVII, 11 (1952).

комендуется одновременное пропускание инертного газа (N_2 , CO_2) через раствор в процессе титрования, что обычно и требуется для большинства амперометрических определений.

Проведенное исследование позволяет рекомендовать вибрирующий микроэлектрод при амперометрических определениях в малых объемах растворов.

Н. П. АЛИМАРИН и З. А. ГАЛЛАН

ВИБРИРУЮЩИЙ ПЛАТИНОВЫЙ МИКРОЭЛЕКТРОД

(Московский государственный университет)

Применение вращающегося платинового электрода в полярографии при амперометрическом титровании малых объемов растворов встречает ряд затруднений.

В литературе появился ряд сообщений о применении для полярографического макроанализа вибрирующего электрода весьма сложной конструкции¹. Мы исследовали возможность применения для микроанализа вибрирующего платинового электрода вместо вращающегося.

При изготовлении вибратора были использованы обычный электрический звонок, реле, применяемое в радиотехнике, и адаптор. Амплитуда у реле и адаптора была 0,5 мм, у звонка ~ 0,2 мм. Частота колебания соответственно частоте переменного тока сети равна 50 гц.

Платиновый микроэлектрод был изготовлен из проволоки диаметром 0,3 мм, длиной 4 мм. Он впивался в стеклянную трубку и присоединялся к отогнутому молоточку электровзвонка с помощью муфты. При использовании реле или адаптора электрод припаивался проволочкой (рис. 1).

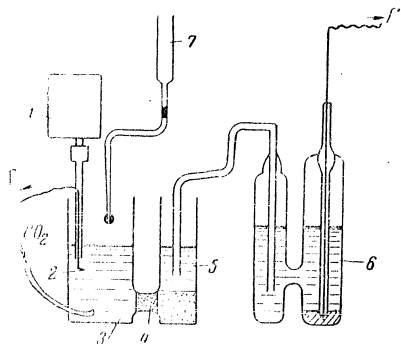


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для микротитрования с вибрирующим электродом: 1 — вибратор, 2 — платиновый электрод, 3 — титруемый раствор, 4 — агар-агар, 5 — раствор KCl, 6 — каломельный полуэлемент, 7 — микробиретка.

На рис. 2 приведены полярограммы растворов сернокислого закисного железа, снятые при одинаковой чувствительности с применением стационарного, вращающегося и трех вибрирующих микроэлектродов. Размер электрода во всех случаях был одинаковым. Для вибрирующего электрода величина диффузионного тока ниже, чем для вращающегося, но она вполне достаточна и полярограммы могут быть использованы для количественных определений.

¹ A. I. Lindsey, E. D. Harris, Nature, 162, 413 (1948); E. D. Harris, A. I. Lindsey, Analyst, 76, 647 (1951); C. I. Morris, Analyst, 72, 298 (1947); E. R. Robert, I. S. Meek, Analyst, 77, 43 (1952).

Пропорциональность силы тока концентрации ионов Fe^{2+} строго выдерживается. Увеличение амплитуды вибрации ведет к увеличению диффузионного тока, что связано с большей

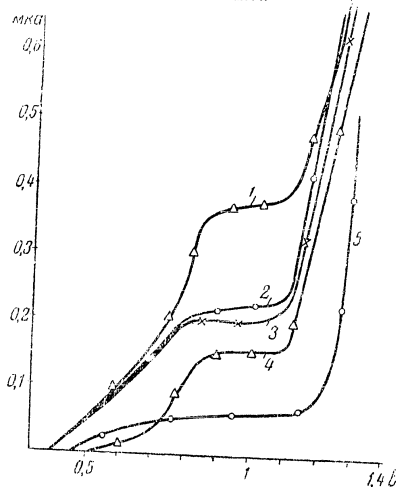


Рис. 2. Полярограммы $2 \cdot 10^{-4}$ н. $FeSO_4$ на фоне 0,5 н. H_2SO_4 с различными платиновыми электродами: 1 — с вращающимся (500 об/мин); 2, 3, 4 — с вибрирующими (реле, адаптор, звонок); 5 — со стационарным.

скоростью движения жидкости вблизи электрода и, следовательно, приводит к уменьшению диффузионного слоя у поверхности электрода.

При изменении частоты тока, питающего вибратор, с 50 до 150 гц диффузионный ток возрастает на 33%. Поэтому при использовании вибрирующего электрода рекомендуется повышать частоту тока с помощью трансформаторного умножителя или звукового генератора.

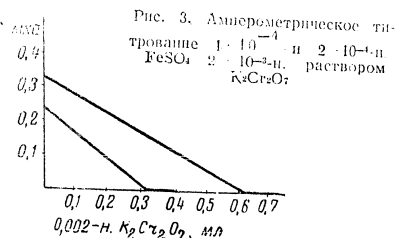


Рис. 3. Амперометрическое титрование $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ н. $FeSO_4$ в 0,002 н. $K_2Cr_2O_7$ растворе.

Применение вибрирующего платинового микроэлектрода для амперометрического титрования дает хорошие результаты.

При титровании $2 \cdot 10^{-4}$ н. сернокислого закисного железа 0,002 н. раствором бихромата калия ошибка не превышает 1%.

50X1-HUM

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

31

COLLECTED	BY
522 MI	BN

2

50X1-HUM

The copper ion changes to a soluble complex ion; the white precipitate of cadmium oxalate must be separated by centrifuging, washed with water and treated with a solution of sodium sulphide. A yellow or orange colour of the precipitate shows the formation of a cadmium sulphide.

ON THE DETECTION OF CADMIUM IN THE PRESENCE OF COPPER

A. D. Despillier, M. A. Curinovich and Yu. N. Anisimova

Medical Institute at Vinnitsa

A method for the separation of copper and cadmium with the aid of metallic aluminium suitable for the systematic course of qualitative analysis has been developed.

DETECTION OF THE BERILLUM

V. K. Zolotukhin

State University named after Iv. Franco, Lvov

The method is based on the interaction of $\text{Be}(\text{OH})_2$ with fluorides of alkali metals and the formation of OH^- ions which are calling forth a reddening of phenolphthaleine. The limit of dilution is 1 : 2,500,000, the minimum which may be detected is 0.4 μg Be in 1 ml of solution. It is necessary to preliminary separate beryllium from other ions.

permits to determine the *o*-isomers according to the difference. The error in determining the quantity of the individual isomers is less than 1%. The analysis proceeds 5—6 hours.

ON THE COMPOSITION OF URANYL SELENITE. VOLUMETRIC DETERMINATION OF URANIUM

M. K. Joshi

Uranyl selenite is precipitated quantitatively by adding an aqueous solution of selenious acid to an uranyl salt solution in 50% alcohol in a pH range 4 to 5. The precipitate is dissolved in concentrated HCl and based on the iodometric titration of the liberated selenious acid, a method for the volumetric determination of uranium is described. The experimental results show that the composition of the selenite is $\text{UO}_2(\text{SeO})_3$.

METHODS OF DESTRUCTION OF THE BARIUM SULPHATE FOR THE QUALITATIVE DETECTION OF THE BARIUM ION IN IT

G. I. Barannikov

Pharmaceutical Institute, Molotov

The following methods have been described: 1) a method of rapid separation of lead sulphate from barium sulphate by the means of perhydrol in an ammonia medium; 2) a method of dissolution of barium sulphate in a mixture of nitric or hydrochloric acid and perhydrol; 3) a method of barium sulphate destruction by the means of orthophosphoric acid and metallic magnesium.

PHOTONEPHELOMETRIC DETERMINATION OF CORROSIVE SUBLIMATE WITH UROTROPIN AND POTASSIUM IODIDE

S. I. Kasianenko

State Pharmaceutical Institute, Piatigorsk

A method of photonephelometric HgCl_2 determination with the aid of urotropin in the presence of potassium iodide has been developed. The method makes possible to determine 0.5—0.8 γ ml of HgCl_2 . The minimum which may be detected is 0.2 γ ml with an error of $\pm 1.5\%$.

THE OXALATE METHOD OF CADMIUM DETECTION IN THE PRESENCE OF COPPER

M. P. Babkin

The Donetz Industrial Institute

A new method for the detection of cadmium ions in the presence of copper has been suggested. The solution containing amines of copper and cadmium is to be evaporated, the rest to be moistened by some drops of concentrated hydrochloric acid, then again evaporated to dryness, dissolved in 0.5—1 ml of water; the solution must be transferred into a test-tube and a saturated solution of ammonium oxalate is to be added until the blue colour changes to a pale light blue.

MICROCRYSTALLOSCOPIC IDENTIFICATION OF BARBITURATES

L. I. Rapaport

Central Scientific Research Drug Laboratory (ZNIAL) of the Chief
Administration of Dispensaries of the Ministry of Public Health of the
Ukrainian Socialist Soviet Republic

A simple microcrystalloscopic method of the identification of barbiturates (luminal, luminal-sodium, veronal, medinal, dial, reton, noctal, nentotal-sodium, barbamil, jethaminal-sodium, hexenal, phanodorm) has been described.

A NOMOGRAM FOR COMPUTING OF THE WEIGHED SAMPLES OF SUBSTANCE IN DETERMINING THE MOLECULAR WEIGHT BY THE CRYOSCOPIC METHOD

N. B. Kondukov

Institute for the Construction of Chemical Engines, Moscow

1. A nomogram for computing of the weighed samples of substance by the cryoscopic method of molecular weight determination has been proposed.
2. The nomogram is suitable for use in mass analysis and repeated determinations of the molecular weight in one quantity of the solvent.

DETERMINATION OF THE BRANCHING DEGREE OF PARAFFIN HYDROCARBONS OF THE $C_{12} - C_{16}$ COMPOSITION BY THE METHOD OF INFRARED SPECTROSCOPY*I. P. Iegorov and Al. A. Petrov*

Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences, USSR, Moscow

On the base of a more accurately defined group relation to frequencies of valent CH — oscillations an evaluation method of the branching degree of alkanes with a $C_{12} - C_{16}$ composition according to their infrared adsorption spectra has been proposed.

ON THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF SULPHIDE IONS BY MEANS OF THE MOLYBDENUM — THIOCYANATE REACTION

V. A. Nazarenko and M. B. Shustova

Branch of the Scientific Research Institute of Non-ferrous and Rare Metals, Odessa

A hydrochloric solution of the ammonium molybdate and of KSCN may serve as a reagent for the colorimetric determination of microgram amounts of the S^{2-} ion at the condition that an organic solvent should be added which prevent the dissociation of the molybdenum — thiocyanate complex.

QUALITATIVE DETERMINATION OF DICHLORBENZENE ISOMERS

A. A. Spryskov and In. G. Ierykalov

Chemico-Technological Institute, Ivanovo

A way of determining *m*-dichlorobenzene in the mixture of three isomers of dichlorobenzene by nitration, reduction and bromification has been developed. Together with the thermal method of *p*-isomer determination it

AMPEROMETRIC TITRATION OF THE ALDEHYDE BY 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE

E. V. Zobov, Iu. S. Lialikov

State University at Kishinev

Polarographic properties of 2,4-dinitrophenylhydrazine have been examined. The applicability of 2,4-dinitrophenylhydrazine for benzaldehyde determination by the voltampere titration method has been proved.

DETERMINATION OF SMALL ACID AND WATER AMOUNTS IN POLYORGANOSILOXANE COMPOUNDS

S. V. Siartsillo, B. E. Beresovskaia, N. I. Goinkevich and O. V. Kloptsova

Methods of determining 10^{-5} — 10^{-3} % hydrochloric and sulphuric acids and water in polyorganosiloxane compounds with an accuracy of 10—15 % respectively have been developed.

POTENTIOMETRIC INVESTIGATIONS OF BARBITURATES

COMMUNICATION 2. INFLUENCE OF pH UPON THE COMPLEX FORMING OF BARBITURATES WITH THE SILVER ION

Ya. M. Perelman

1. At the potentiometric titration of pure medinal with nitrate of silver the first jump of the potential corresponds to the formation of the complex $[\text{Ver. Ag}] \text{Na}$ the second jump corresponds to the end of the reaction of Ver. Ag_2 formation.
2. If there is no more than one equivalent of an alkali metal an excess of the nitrate of silver at the reaction with the N — unsubstituted derivatives of barbituric acid, causes a formation of Ver. Ag_2 .
3. The formation of the complex $[(\text{Ver})_2 \text{Ag}] \text{Na}$ may be traced if titrating the veronal in the presence of borax.
4. The formation of the first or of the second complex may be traced on the potentiometric curve in titrating the solutions of barbiturates with different pH: at a pH about 9.2 a complex $[(\text{Barb})_2 \text{Ag}] \text{Na}$ is formed and at pH 11.2 and higher — a complex $[\text{Barb. Ag}] \text{Na}$ is formed.
5. The titration of veronal and malil with nitrate of silver in the presence of borax permits to carry out the reaction in the cold and to obtain practically acceptable results (error 1—1.5%).
6. The instability constant of the complex $[\text{Mal. Ag}] \text{Na}$, which proved equal to $1.1 \cdot 10^{-7}$ at 20° and also the solubility product Mal. Ag_2 which proved equal to $0.18 \cdot 10^{-13}$ at 15° have been calculated.

A NEW METHOD OF SPECIFIC CHLORINE DETERMINATION

L. M. Kulberg and L. D. Borsova

State University at Saratov, bearing the name of N. G. Tshernyshevskii

1. A new method of specific chlorine determination has been worked out.
2. Considerations concerning the character of reactions suitable for a specific chlorine determination have been advanced.
3. The mechanism of the reaction occurring under the influence of chlorine in an alkaline medium between aromatic amines and phenols has been studied.

The columns with a mixture of dimethylglyoxime and aluminium oxide preliminarily soaked in water permit a detection of nickel and cobalt obtained together from one sample. By this way it is possible to detect 0.4 γ Ni at a dilution 1 : 250 000 and in a 3700-fold excess of cobalt and 2.9 γ Co at a dilution 1 : 34 500 and in a 500-fold excess of nickel.

USE OF THIOUREA SOLUTIONS IN THE VOLUMETRIC ANALYSIS (THIOCARBAMIDOMETRY)

K. B. Yatsimirski and A. A. Astasheva

1. A method of mercury determination by titrating the solutions of its salts with thiourea solutions has been developed; this method may be also used for the determination of thiourea.

2. A method of cadmium determinations has been developed which is based upon the precipitation of an almost insoluble complex salt containing thiourea and of the titration of a thiourea excess with solutions of mercury nitrate.

INFLUENCE OF TEMPERATURE UPON THE RATE OF ELECTRO- ANALYSIS

V. A. Karnitski

Medical Institute, Rostov

1. The rate of electrodeposition (strength of current) in dependence on the temperature on condition that the same electrode process is taking place, may be expressed by the equation : $\lg Y = a + bt$ or $\lg Y = A - \frac{B}{T}$; t is the temperature in degrees, T is the absolute temperature.

2. The boiling temperature of the electrolyte must be considered as an optimum temperature for accelerating the process of electrodeposition of metals.

3. The maxima on the curves obtained by S. V. Gorbachev and E. N. Starostenko in precipitating copper from a solution of copper sulphate without acidifying are not generally met and may be explained by the hydrolyse effect increasing with the temperature rise and leading to an alteration of the electrode process — the deposition of copper oxide on the cathode instead of copper.

ANALYSIS OF HYPOCHLORITES AND CHLORITES IN SOLUTION

I. E. Flis and M. K. Byniaeva

Technological Institute named after V. M. Molotov at Leningrad

1. Hypochlorites are best to be titrated potentiometrically by sodium sulphite at pH 5—8 and chlorites at pH 4—7.

2. It has been stated that in an alkaline medium (pH 9) the hypochlorite may be titrated with a satisfactory degree of accuracy by arsenous acid in presens of chlorite.

3. A method of a joint analysis of hypochlorite and chlorite in solution based on the conjunction of iodometry with the potentiometric titration of an alkaline solution of arsenous acid has been described.

A PRECISE DETERMINATION OF GAMMA QUANTITIES OF MERCURY

V. I. Kuznetsov and E. V. Mitrofanova

Vernadski Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Academy of Sciences, USSR, Moscow

1. Solutions of the stilboxine—stilbene-4,4'-bis[(-azo-5)-8-hydroxy-quinoline]-3,3'-disulphonic acid at pH $\sim 4,5$ have a brownish yellow colour which changes into a violet, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ or HgCl_2 being added.
2. In titrating solutions of pure HgCl_2 by potassium iodide in the presence of stilboxine at a pH 4.5 (acetate buffer) it is possible to determine 0.5—1000 γ Hg in a volume of 4—10 ml with an accuracy up to 0.5—1 %.
3. High precision of determination may be reached if the titration is carried out previously to the appearance of the red-violet colour which shows that the reagent has been bound by mercury to 50%. The titration is carried out in presence of solution corresponding colour.
4. The synthesis of the reagent stilboxine has been described.

COPRECIPITATION OF CADMIUM WITH TETRABROME-MERCURIATE OF ANTIPYRINE

I. M. Korenman and A. A. Tumanov

Scientific Research Institute of Chemistry at the Gorki State University

1. In precipitation divalent mercury by an antipyrine bromide reagent a coprecipitation of zinc and cadmium has been observed.
2. The influence of concentrations of nitric acid, antipyrine, potassium bromide, of macro- and microelements, of temperature, of the duration of the precipitator action and of some other factors upon the cadmium coprecipitation has been studied. The coprecipitation of cadmium with tetrabromomercuriate of antipyrine is carried out for the most part by isomorphous substitution of mercury by cadmium.
3. The coprecipitation of zinc with tetrabromomercuriate of antipyrine in dependence on the nitric acid and zinc concentration has been investigated.
4. It has been shown that the mercury precipitation in the form of tetrabromomercuriate of antipyrine may be used for the isolation of small amounts of cadmium from solutions of zinc and copper salts.

AN ADSORPTION-PRECIPITATION CHROMATOGRAPHIC METHOD OF NICKEL AND COBALT SEPARATION WITH THE AID OF DIMETHYLGLYOXIME

A. M. Gurvich

A chromatographic method of nickel and cobalt separation on columns containing dimethylglyoxime in mixture with a carrier adsorbing the soluble complex compounds being formed in the columns has been described.

The columns of a mixture of activated charcoal with dimethylglyoxime placed over a layer of pure coal have been used for the removal of nickel traces from the salts of cobalt. After a single filtration a product is obtained which does not contain nickel in amounts detectable by chemical analysis and which is not contaminated by dimethylglyoxime and the products of its reaction with cobalt.

NEW COMPLEXONES

COMMUNICATION II. PARAFUCHSINEHEXAACETIC ACID

R. P. Lastovskii, Ju. I. Vainstein, N. M. Dyatlova, V. Ju. Temkina

All-Union Scientific Research Institute for Chemical Reagents, Moscow

1. The parafuchsinehexaacetic acid has been synthesized and characterized.
2. The complex forming and indicator properties of the obtained compounds have been investigated.
3. The possibility of using parafuchsinehexaacetic acids in polarography has been shown.

INFLUENCE OF THE BULK COMPOSITION OF ROCKS UPON THE RESULTS OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF MOLYBDENUM IN GRANITOIDS

E. E. Vainstein and L. I. Pavlenko

Vernadski Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Academy of Sciences, USSR, Moscow

1. It has been shown that the calibration graphs for molybdenum determination in granitoids and diorites are parallel but regularly shifted in relation to one another.
2. A new method for the investigation of the processes of evaporation and excitation of elements in the source has been suggested, based on the use of labelled atoms. The method permits to accomplish a separate study of the evaporation process of the element and of its excitation in the source.
3. A systematic investigation of the conditions of excitation and evaporation of the molybdenum from granitoids and diorite has been carried out which aids to comprehend the causes calling forth the shift of the calibration graphs for determining this element in rocks.
4. It has been stated that in the range of the group of rocks under consideration the shift value of the calibration graph for determining molybdenum in comparison to its position for granite is in the first approximation in proportion to the Ca and Mg content in the rocks.
5. On the base of the results of the investigation which have been carried out a method of accounting the influence of the bulk composition of rocks upon the results of the spectral determination of molybdenum in them has been suggested and examples of its practical use have been given.

ON THE INFLUENCE OF IRON ON THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF CERIUM

R. K. Korabelnik

Institute of Steel, Moscow

1. The possibility of a photocalorimetric determination of cerium in solutions of its salts with ferroin has been shown.
2. It has been shown that the presence of iron in the solution in definite concentrations alters the results.
3. The microcrystalloscopic and spectrophotometric investigations confirm the formation of complex compounds at a cerium and iron ratio equaling 3 : 1.

SEPARATION OF BERYLLIUM FROM ALUMINIUM AND OTHER ELEMENTS BY THE EXTRACTION METHOD

I. P. Alimarin and I. M. Gibalo

Moscow State University named after M. W. Lomonosov

1. The extractability of acetylacetonates of aluminium, chromium, cobalt, iron, nickel, manganese, zinc, cadmium, lead, copper, calcium and magnesium in the presence of the trilon B by organic solvents (carbon tetrachloride, chloroform, *n*-butanol, isoallyl alcohol) has been studied.

2. The conditions of a quantitative extraction of acetylacetonate of beryllium in the presence of the trilon B and of its separation from aluminium has been found.

3. A comparatively rapid and exact method of the separation and determination of beryllium in bronze has been developed.

ON NEW REAGENTS FOR COLORIMETRIC DETERMINATION OF BERYLLIUM—THE BERYLLON I AND II

A. M. Lukin and G. B. Zavarikhina

All-Union Scientific Research Institute for Chemical Reagents, Moscow

The research of a new reagent for Be was undertaken in a field of azo-dyes, containing the chromotropic acid residue; the group (II) characteristic for this element.

The authors prepared 10 dyes in a pure state, with 6 amino substituted derivatives of benzene, 3—of naphthalene, 1—of anthraquinone. The dye with diazo-H-acid is of practical interest. This compounds possesses some advantages over other reagents proposed for Be, particularly over quin-alizarin, it is stable in an alkaline medium, easily soluble in water, the sensitivity limit is 0,2 γ Be in 5 ml at pH 12—13. Its use in conjunction with the trilon B, makes the reagent more selective for Be.

A further study showed that the group (VII) is also characteristic of Be and the simultaneous presence in the dye molecule (VI) of two groups (II) and (VII) is of great significance for the valuable properties of the compound (VI) as a reagent for Be.

The new reagent named Beryllon II has already been used for the determination of Be in a great number of industrial laboratories.

COLORIMETRIC DETERMINATION OF BERYLLIUM BY MEANS OF NEW REAGENTS — BERYLLON II

G. G. Karanovich

All-Union Scientific Research Institute for Chemical Reagents, Moscow

The experimental study of Beryllon II showed that it has indicator properties and its colour change from red to violet at pH \sim 9,2—10,6. The optimum colour effect with Be was at pH \sim 12—13,2 and the sensitivity limit about 0,2 γ in 5 ml of the solution.

Besides that were stated the maxima quantities for many elements which don't interfere in the determination of Be.

Some specific conditions and procedures for the determination of Be in the presence of Fe³⁺ were worked out, the latter being reduced by ascorbic acid. If Co, Ni, Cu, Mg and Ca are present, they should be masked by the trilon B.

Finally the conditions and procedures for the determination of Be in Al-salts and alkali sulphates, acetates, nitrates, chlorides at pH \sim 12—13,2 were defined.

Summary

METHODS OF ISOLATION OF CARRIER-FREE RADIOACTIVE ISOTOPES

COMMUNICATION 4. PRODUCTION OF RADIOCHEMICALLY PURE ThB AND ThC

N. P. Rudenko

Second Physical Institute for Scientific Research, Moscow State University

A rapid and simple extraction method of separating the radioisotopes ThB (Pb^{212}) and ThC (Bi^{212}) has been developed.

With the aid of this method it is possible to obtain radiochemically pure preparations of lead and bismuth radioisotopes both carrier-free and with a carrier.

RAPID METHODS OF A MICROELEMENTAR ANALYSIS.

COMMUNICATION X. ON THE PROBLEM OF A SIMULTANEOUS DETERMINATION OF CARBON, HYDROGEN AND HALIDES IN HALIDEOORGANIC COMPOUNDS

M. O. Korchun and N. S. Sheveleva

Institute of elementorganic compounds, Academy of Sciences, USSR, Moscow

It has been stated that at a pyrolytic burning of halide-organic substances in an empty tube a carbon oxide is formed which leads to erroneously low results for carbon.

For the simultaneous determination of carbon, hydrogen and halides it is best to perform a pyrolytic burning in the presence of a platinum catalyst. If only a halide is determined a platinum contact is not required.

DROPPING-DESORPTION EXPRESS METHOD OF ISOLATION AND IDENTIFICATION OF SHORT-LIVED RADIOELEMENTS

K. V. Troitskiy

1. The dropping-desorption method of isolation and identification of radioactive elements has the following advantages:

a) the process of the precipitate formation on the filter paper and of the desorption of foreign radioelements requires a minimum of time (10–15 minutes).

b) for the analysis of radioelements a minimum quantity of the carriers (150–200 μ) is required;

c) in using organic reagents precipitates free from admixtures of foreign radioelements are obtained;

d) the formation of an even thin layer of precipitate on the surface of the filter paper fibres favours a more exact measurement of the activity by a ionization counter;

e) the method raises the labour efficiency of the chemist 5–10 fold.

2. The dropping-desorption express method of isolation and identification of radioactive elements may be applied:

a) for the analysis of various radioactive solutions in factory laboratories, scientific research institutes and pilot plants. This method is especially effectively used in analyzing the short-lived radioelements (half-life less than 1 hour);

b) in the activation method of analysis;

c) in determining admixtures in different radioactive indicators etc.

The suggested method for the determination of radioelements is based on the utilization of numerous dropping reactions of precipitation which form both coloured and colourless precipitates.

50X1-HUM

JOURNAL
OF ANALYTICAL CHEMISTRY

Vol. XI

1956

Fasc. 4.

Supplement to Journal
of Analytical Chemistry,
fasc. 4, 1956

50X1-HUM

SUMMARY

CONTENTS

<i>N. P. Rudenko.</i> Methods of isolation of carrier-free radioactive isotopes. Communication 1. Production of radiochemically pure ThB and ThC	371
<i>M. O. Korchun and N. S. Sheveleva.</i> Rapid methods of a microelementar analysis. Communication X. On the problem of a simultaneous determination of carbon, hydrogen and halides in halideorganic compounds	376
<i>K. V. Troitskiĭ.</i> Dropping-desorption express method of isolation and identification of short-lived radioelements	383
<i>I. P. Alimarin and I. M. Gibalo.</i> Separation of beryllium from aluminium and other elements by the extraction method	389
<i>A. M. Lukin and G. B. Zavarikhina.</i> On new reagents for colorimetric determination of beryllium — the beryllion I and II	393
<i>G. G. Karanovich.</i> Colorimetric determination of beryllium by means of new reagents — beryllion II	400
<i>R. P. Lastovskii, Ju. I. Vainstein, N. M. Dyatlova, V. Ju. Temkina.</i> New complexes. Communication II. Parafuchsinehexaacet acid	405
<i>E. E. Vainstein and L. I. Pavlenko.</i> Influence of the bulk composition of rocks upon the results of quantitative determination of molybdenum in granitoids	410
<i>R. K. Korabelnik.</i> On the influence of iron on the colorimetric determination of cerium	419
<i>V. I. Kuznetsov and E. V. Mitrofanova.</i> A precise determination of gamma quantities of mercury	423
<i>I. M. Korenman and A. A. Tumanov.</i> Coprecipitation of cadmium with tetrabromomercuriate of antipyrine	430
<i>A. M. Gurvich.</i> An adsorption-precipitation chromatographic method of nickel and cobalt separation with the aid of dimethylglyoxime	437
<i>K. B. Yatsimirskii and A. A. Astasheva.</i> Use of thiourea solutions in the volumetric analysis (thiocarbamidometry)	442
<i>V. A. Karnitskiĭ.</i> Influence of temperature upon the rate of electroanalysis	447
<i>I. E. Flis and M. K. Byniaeva.</i> Analysis of hypochlorites and chlorites in solution	453
<i>E. V. Zobov, Yu. S. Lialikov.</i> An experiment of amperometric titration of the aldehyde by 2,4-dinitrophenylhydrazine	459
<i>S. V. Siavitsillo, B. E. Beresovskaya, N. I. Goinkevich and O. V. Kloptsova.</i> Determination of small acid and water amounts in polyorganosiloxane compounds	463
<i>Ya. M. Perelman.</i> Potentiometric investigations of barbiturates. Communication 2. Influence of pH upon the complex forming of barbiturates with the silver ion	466
<i>L. M. Kulberg and L. D. Borsova.</i> A new method of specific chlorine determination	470
<i>L. I. Rapaport.</i> Microcrystalloscopic identification of barbiturates	479
<i>N. B. Kondukov.</i> A nomogram for the computing of the weighed samples of substance in determining the molecular weight by the cryoscopic method	480
<i>In. P. Iegorov and Al. A. Petrov.</i> Determination of the branching degree of paraffin hydrocarbons of the C ₁₂ —C ₁₆ composition by the method of infrared spectroscopy	483
<i>V. A. Nazarenko and M. B. Shustova.</i> On the colorimetric determination of sulphide ions by means of the molybdenum thiocyanate reaction	489
<i>A. A. Spryskov and Yu. G. Ierykalov.</i> Qualitative determination of dichlorobenzene isomers	492
<i>M. K. Joshi.</i> On the composition of uranyl selenite, volumetric determination of uranium	495
Short notices	
<i>G. I. Barannikov.</i> Methods of destruction of the barium sulphate for the qualitative detection of the barium ion in it	498
<i>S. I. Kasianenko.</i> Photonephelometric determination of corrosive sublimate with urotropine and potassium iodide	500
<i>M. P. Babkin.</i> The oxalate method of cadmium detection in the presence of copper	503
<i>A. D. Despillier, M. A. Gurinovich and Yu. Anisimova.</i> On the detection of cadmium in the presence of copper	505
<i>V. K. Zolotukhin.</i> Detection of the beryllium	508

50X1-HUM

Микроколориметрическое определение ванадия в минералах 93

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sławik. Chem. Ztg., 34, 648 (1910).
- 2.—Разумников, Минеральное сырье, 469 (1926).
3. H. Willard and P. Young. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 20, 764 (1928).
4. А. Виноградов. ДАН, сер. А, 249 (1931).
5. А. Давыдов и З. Вайсберг. Зав. лаб., 7, 715 (1940).
6. Финкельштейн и Еленевич. Зав. лаб., 6, 665 (1938).
7. Н. Черняков и Э. Остроумов. Зав. лаб., 9, 803 (1934).
8. D. Katakounis. Praktika, 4, 448; Zbl., 1, 845 (1932).
9. V. Meaurio. Analyst, 43, 179, (1918).
10. Л. Кульберг. Зав. лаб. 8—9, 905 (1938).
11. Л. Кульберг. ЖОХ, V, 8 (1935); V, 9 (1935); VI, 9 (1936).
12. W. Clark, B. Cohen and Gibbs. Public health reports, 41, Suppl. No. 54 (1926); Chem. Rev., 2, 127 (1925).
13. L. Michaelis. J. Biol. Chem., 92 (1930).
14. Walden, Hammet and Chapman. J. Am. Chem. Soc., 56, 57 (1934).
15. Foerster and Böttger. Z. phys. Chem., 151, 321 (1930).
16. Smith and Getz. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 19 (1938).
17. В. Сырокомский и Л. Антропов. Зав. лаб., 8, 818 (1940).
18. И. Алимарин и И. Ромм. Сборник химических анализов минералов и горных пород, Тр. Ин-та минер. сырья, 76 (1935).

Поступило в редакцию
9 февраля 1943 г.

MICROCOLORIMETRIC DETERMINATION OF VANADIUM IN ROCK MINERALS AND ORES WITH BENZIDINE

I. P. Alimarin

High sensitive reaction of benzidine oxydation in 10% phosphoric acid has been worked out in consequence of which intensive yellow colour is developed permitting to discover the presence of vanadium with dilution 1:5000 000, and was put forward for colorimetric micro- and semi-microdetermination of vanadium in minerals and ores.

The effect of presence of chromates and manganates was removed by means of reduction with Moore salt and sodium nitrite.

Decomposition of ores and minerals was performed with phosphoric acid and with mixture of phosphoric and fluoric acid.

The method permits to detect 0,5—0,02% V_2O_5 within 1,5—2 hours in specimens having the weight of 5—30 mg.

окиси ванадия. Полученные результаты микроколориметрического определения в стандартном растворе и в некоторых рудах приведены в табл. 2 и 3.

3. В случае отсутствия микрохимических весов, можно взять навеску около 0,1—0,05 г на обычных хороших аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г, а затем после разложения следует взять аликвотную часть, соответствующую навеске в 5—10 мг, и далее продолжать определение в масштабах микроанализа. С целью достижения более высокой точности, отмеривание аликвотной части лучше производить не с помощью мерной посуды, а путем взвешивания всего раствора, а потом отлитой части с точностью $\pm 0,01$ г.

ТАБЛИЦА 3
Определение ванадия в рудах и породах

Образец	Навеска мг	Найдено V_2O_5 %	
		макро	микро
Криворожская железная руда	20	0,00	0,00
„СО“ № 3*	10	0,11	0,09
Керченская железная руда	9	0,11	0,10
„СО“ № 2	12	0,11	0,12
Магнитный железняк „СО“ № 4а	10	0,20	0,23
	7	0,20	0,18
Сопочная брекчия № 249 **	5	0,20	0,19
	25	0,04	0,03
	30	0,04	0,05
Пироксенит № 236 ***	13	0,15	0,13
(Содерж. 0,43% Si_2O_2)	11	0,15	0,15
	23	0,15	0,14

Выводы

Для колориметрического микро- и полумикроопределения ванадия в минералах и рудах предлагается высокочувствительная реакция окисления бензидина в 10 н. фосфорной кислоте, в результате которой образуется интенсивно желтое окрашивание, позволяющее обнаружить наличие ванадия при разбавлении 1:5 000 000.

Влияние хроматов и манганатов устраняется восстановлением их солью Мора и нитритом натрия.

Разложение минералов и руд производится фосфорной кислотой или смесью фосфорной и фтористоводородной кислот.

Метод дает возможность определить в течение 1,5—2 часов от 0,5 до 0,2% пятиокси ванадия в навесках 5—30 мг.

* „СО“ — стандартный образец, выпускаемый Уральским институтом металлов в г. Свердловске.

** Содержание пятиокси ванадия установлено перманганатометрическим методом по Гиллебранду [18].

*** К пироксениту было добавлен определенный объем стандартного раствора ванадата аммония.

Микроколориметрическое определение ванадия в минералах 91

Обработанный таким способом раствор переливают в градуированный цилиндр емкостью в 25 мл, снабженный пришлифованной пробкой, или в такого же объема пробирку, на которой нанесено деление, соответствующее 15 или 20 мл. Стакан и палочку промывают с помощью промывалки небольшим количеством воды, прибавляют около 8—9 мл фосфорной кислоты [4], цилиндр (или пробирку) закрывают пробкой, перемешивают, охлаждают под струей водопроводной воды до комнатной температуры и немедленно добавляют 1 мл фосфорнокислого раствора бензидина [9], после чего добавляют фосфорную кислоту до черты, соответствующей объему в 15 или 20 мл, снова хорошо перемешивают и через 20 минут производят колориметрирование при помощи фотоэлектрического колориметра, а затем находят содержание ванадия по калибровочной кривой, построенной по серии эталонных растворов, приготовленных из стандартного раствора ванадата аммония [12].

Для этого в несколько цилиндров емкостью в 25 мл прибавляют из микробюретки стандартный раствор ванадата аммония с интервалом в 0,002 мг, приливают 10 мл фосфорной кислоты, перемешивают, охлаждают и добавляют 1 мл раствора бензидина, а затем доводят объем до 15 или 20 мл и через 20 минут измеряют поглощение света каждым раствором и по найденным значениям строят на миллиметровой бумаге кривую, где на оси ординат откладывают коэффициент поглощения света, а на оси абсцисс — содержание пятиоксида ванадия в мг.

При отсутствии фотоколориметра исследуемый раствор сравнивают с эталонным раствором, приготовленным вышеуказанным способом в одно и то же время, или с эталонным раствором хромата калия.

ТАБЛИЦА 2

Определение ванадия в стандартном растворе ванадата аммония

Взято мг					Найдено V_2O_5 мг	Ошибка мг
Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	U_2O_3	V_2O_5		
—	—	—	—	0,005	0,006	+0,001
—	—	—	—	0,005	0,004	—0,001
—	—	—	—	0,017	0,016	—0,001
—	—	—	—	0,017	0,014	—0,003
—	—	—	—	0,017	0,017	0
—	—	—	0,050	0,015	0,014	—0,001
—	—	—	0,050	0,010	0,012	+0,002
—	—	—	—	0,005	0,007	+0,002
—	—	0,030	—	0,005	0,005	0
—	—	0,030	—	0,005	0,005	—0,001
—	—	0,100	—	0,015	0,014	—0,001
—	—	—	—	0,005	0,004	—0,001
—	1,000	—	—	0,005	0,005	0
—	0,500	—	—	0,005	0,005	+0,002
—	0,500	—	—	0,010	0,012	—0,001
—	0,500	—	—	0,005	0,004	—0,001
0,400	0,500	0,020	—	0,013	0,012	—0,001
0,400	0,500	0,020	—	0,013	0,011	—0,002
0,400	0,500	0,020	—	0,013	0,014	+0,001

Примечания: 1. Если анализируемый образец содержит органические вещества или примесь сульфидов, то навеску перед ее разложением прокаливают в тигле при 750—800° в течение 3—5 минут.

2. При работе с навесками от 5 до 30 мг предлагаемым методом можно определить с достаточной точностью от 0,5 до 0,02% пяти-

стеклянной палочкой по каплям прибавляют раствор купферрона [10] до тех пор, пока не прекратится образование осадка купферронатов железа, ванадия и титана.

Появление белого хлопьевидного и быстро растворяющегося осадка самого купферрона свидетельствует о наличии избытка осаждающего реактива.

После этого в тигель кладут немного мацерированной бумаги, приготовленной из беззольного фильтра, и хорошо перемешивают. Тигель устанавливают в кольцо штатива, как показано на рис. 5, погружают в жидкость фильтровальную трубочку (рис. 6), присоеди-

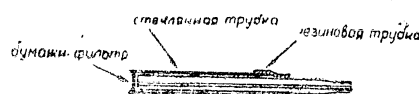


Рис. 6

диненную к отсасывающему прибору, и жидкость отфильтровывают, применяя небольшой вакуум. Осадок, тигель и палочку промывают 1—2 мл воды, содержащей немного купферрона и серной кислоты (к 100 мл воды прибавляют 1 мл серной кислоты (1:1) и 1 мл 5% раствора купферрона). Стеклянную палочку и наружную часть фильтровальной трубочки обтирают небольшим (1 см²) кусочком фильтра, который бросают в тигель, затем снимают фильтровальную трубочку и выталкивают из нее бумажный фильтрующий слой вместе с частицами осадка. Содержимое тигля высушивают, осторожно озолотью бумагу, следя при этом, чтобы не происходило разбрызгивания смолистого осадка, после чего прокалывают при невысокой температуре (750—800°) в течение 2—3 минут. После охлаждения осадок смачивают 1—2 каплями воды, прибавляют 1 мл фосфорной кислоты и при нагревании растворяют окислы металлов, как было описано выше.

Полученный тем или иным способом раствор упаривают приблизительно до 3 мл. Если содержание ванадия во взятой навеске больше 0,015 мг, то раствор помещают в прокалированную мерную колбу емкостью в 25 мл и, после разбавления водой до черты, тщательно перемешивают, а затем берут пипеткой аликвотную часть раствора с таким расчетом, чтобы содержание пятиоксида ванадия не выходило за указанные пределы.

К холодному фосфорнокислому раствору, находящемуся в стаканчике, прибавляют несколько капель 0,01 н. раствора соли Мора [5] для восстановления хромата, затем при помешивании стеклянной палочкой прибавляют по каплям 0,01 н. раствор перманганата калия [6] до появления бледнорозового окрашивания. Если от первой же капли произойдет окрашивание, то это указывает на недостаточное количество прибавленного раствора соли Мора и тогда вновь добавляют избыток соли Мора, а затем перманганат, до появления розовой окраски, устойчивой в течение 3 минут. При этом происходит окисление закиси железа и четырехвалентного ванадия, а трехвалентный хром остается без изменения. Если известно, что хром отсутствует, то восстановление солью Мора не производят, а сразу окисляют перманганатом. Избыток перманганата разрушают добавлением по каплям 0,2% раствора нитрита натрия [7] до обесцвечивания и сверх того еще 1—2 капли (не больше), после перемешивания немедленно прибавляют 0,1 г мочевины [8], которая разрушает нитраты и нитриты до азота и воды, а сама при этом окисляется до азота и двуоксида углерода. После тщательного перемешивания дают постоять 1—2 минуты, так как реакция между азотистой кислотой и мочевиной идет довольно медленно.

Микроколориметрическое определение ванадия в минералах 89

11. Стандартный раствор ванадата аммония. 12,87 мг химически чистого ванадата аммония, высушенного при 110° , растворяют в 1000 мл дистиллированной воды. 1 мл раствора содержит 0,010 мг V_2O_5 .

Выполнение определения

При анализе минералов и руд, растворяющихся в кислотах (например, железных руд), берут с помощью микрохимических весов навеску тонко измельченного образца в 5—30 мг, в зависимости от содержания ванадия, и помещают в фарфоровый тигель или стеклянный стаканчик емкостью 5—10 мл. Навеску смачивают 1—2 каплями воды и прибавляют с помощью пипетки 1 мл фосфорной кислоты [4]. Смесь перемешивают вращением сосуда, затем тигель или стакан покрывают часовым стеклом и нагревают на электрической плитке при температуре, близкой к кипению, до полного растворения навески, за исключением небольшого белого остатка, состоящего из кремневой кислоты. Во время разложения, которое продолжается обычно 5—10 минут, рекомендуется помешивать маленькой стеклянной палочкой. После охлаждения добавляют 1 каплю азотной кислоты [2] и нагревание продолжают до удаления окислов азота и азотной кислоты.

Снимают часовое стекло, промывают его, а также стенки сосуда небольшим количеством горячей воды, пользуясь для этого маленькой промывалкой, дающей тонкую струю жидкости, и раствор снова упаривают до сиропообразного состояния. Содержимое тигля охлаждают приблизительно до $70-90^{\circ}$ и прибавляют 2 мл горячей воды, нагревают несколько минут, а затем еще горячий раствор отфильтровывают через фильтровальную трубочку, заполненную мацерированной бумагой (рис. 5). Фильтрат собирают в стакан емкостью в 10 мл. Тигель и кончик фильтровальной трубочки промывают 1—2 мл горячей воды, прибавляемой небольшими порциями.

Если имеют дело с силикатовыми минералами или горными породами, не разлагающимися одной фосфорной кислотой, то в таких случаях навеску помещают в платиновый тигель емкостью в 5—6 мл, смачивают 1—2 каплями воды, прибавляют 20 капель фтористоводородной кислоты [3]; смесь перемешивают легким вращением тигля, добавляют 0,5 мл фосфорной кислоты [4], снова перемешивают и нагревают вначале при невысокой температуре до удаления большей части фтористоводородной кислоты, а затем температуру повышают и нагревают до получения сиропообразного раствора. Тигель охлаждают, добавляют 1 каплю азотной кислоты для окисления закиси железа и далее поступают, как было сказано выше.

При содержании в анализируемом образце больших количеств элементов, дающих окрашенные ионы, как, например, никеля, кобальта, урана, навеску помещают в платиновый тигель, смачивают 1—2 каплями воды, прибавляют 2—3 капли разбавленной серной кислоты [1] и 20 капель фтористоводородной кислоты [3]; смесь нагревают вначале на водяной бане до разложения навески и до удаления большей части фтористоводородной кислоты, а затем тигель переносят на плитку, где нагревают, пока не появятся пары серного ангидрида. Во избежание потери ванадия в виде фторида, температуру повышают выше 300° не следует. После охлаждения в тигель добавляют 5—6 капель воды и снова упаривают до начала выделения серного ангидрида. Остаток растворяют в 3 мл воды, прибавляют несколько капель раствора перманганата калия [6], пока не появится розовая окраска, не исчезающая в течение 3 минут, раствор охлаждают до 10° погружением тигля в чашку с холодной водой, затем при помешивании

окраска которого одинакова с окраской образующегося продукта окисления бензидина.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ

Необходимая аппаратура

1. Фотоэлектрический колориметр с селеновым фотоэлементом чувствительностью около 400 микроампер/люмен. Прибор снабжен цилиндрической кюветой с плоскопараллельными стенками, расстояние между которыми равно 5--6 см. Емкость кюветы около 5 мл. Для получения монохроматического света во время колориметрирования применяют синий светофильтр.
2. Микроколориметр типа Дюбоска с сосудами емкостью в 5 мл (применяется при отсутствии фотоколориметра).
3. Прибор для микрофильтрации (рис. 5).

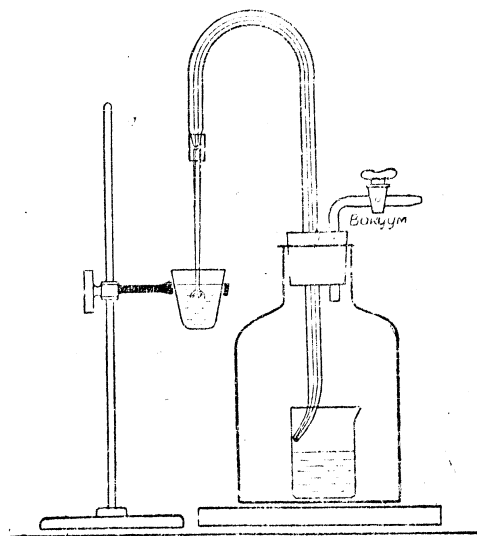


Рис. 5

Необходимые реактивы

1. Серная кислота (1:1). 100 мл серной кислоты d 1,84 смешивают с 100 мл воды.
2. Азотная кислота d 1,40.
3. Фтористоводородная кислота 40%.
4. *o*-Фосфорная кислота d 1,7. Кислота должна быть прозрачна, бесцветна и не содержать веществ, восстанавливающих перманганат.
5. Соль Мора 0,01 н. раствор.
6. Перманганат калия 0,01 н. раствор.
7. Нитрит натрия 0,2% раствор.
8. Мочевина в виде порошка.
9. Бензидин 0,5% раствор. 0,5 г бензидина ($C_{12}H_{12}N_2$) растворяют в 100 мл фосфорной кислоты d 1,7.
10. Купферрон 5% раствор. 5 г купферрона растворяют в 100 мл дистиллированной воды и, если надо, отфильтровывают.

Микроколориметрическое определение ванадия в минералах 87

Изучение условий*, при которых бензидиновая реакция может быть использована в количественном микроанализе, показало, что наиболее интенсивная и стабильная окраска получается при концентрации фосфорной кислоты не ниже 10 н. (60 мл H_3PO_4 d 1,7 в 100 мл) (рис. 1). Количество бензидина в пределах от 1 до 10 мг в 15 мл не оказывает влияния (рис. 2). Полное развитие окраски наступает через 20–25 минут, и далее окрашенный раствор не изменяется в течение многих часов (рис. 3), если он не нагревается или не освещается прямыми солнечными лучами, а также если содержание бензидина не выходит за пределы 10 мг в 15 мл раствора.

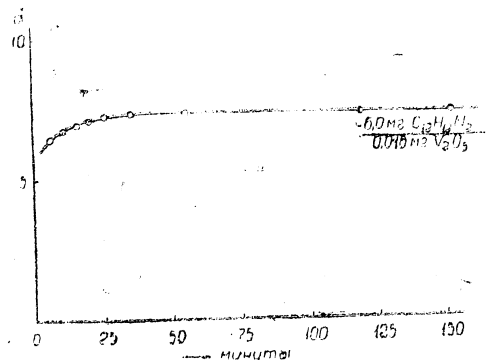


Рис. 3

При содержании пятиокси ванадия до 0,1 мг в 100 мл наблюдается пропорциональная зависимость между интенсивностью окраски и концентрацией ванадия (рис. 4). Когда количество ванадия превышает 0,1 мг, то окраска получается настолько интенсивной, что колориметрическое определение становится затруднительным. В таких случаях приходится уменьшать навеску или брать аликвотную часть раствора.

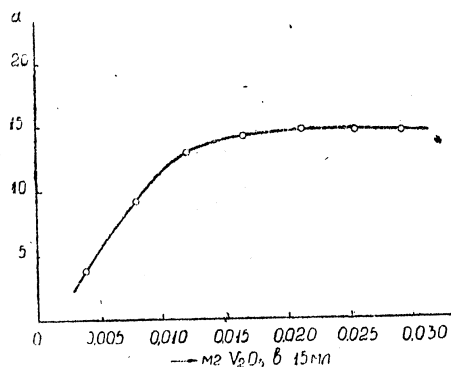


Рис. 4

При применении микроколориметра типа Дюбоска в качестве эталона для сравнения можно пользоваться раствором хромата калия,

* В выполнении этой работы принимала участие старший химик института Б. И. Фрид, которой автор приносит благодарность.

вительный потенциал больше указанных в табл. 1 величин, т. е. когда $E^0_{\text{неорг.}} > 0,92 + (E^0_{\text{неорг.}} - E^0_{\text{г.}})$. К таким соединениям относятся хроматы, манганаты, персульфаты, иодаты, броматы, нитриты, четырехвалентный церий, трехвалентные кобальт, таллий и золото.

Перекись водорода не дает окрашивания, но она препятствует реакции ванадия с бензидином, вследствие образования надванадиевой кислоты.

Нитраты, сульфаты, вольфраматы не оказывают влияния и только при добавлении больших количеств этих соединений выпадают белые кристаллические осадки.

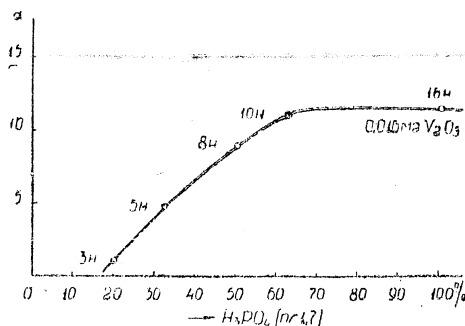


Рис. 1

Шестивалентные молибден, уран и трехвалентное железо, а также хлораты, хлориды и фториды не мешают определению.

При добавлении восстановителей, например, закисной соли железа, хлористого олова, желтое соединение обесцвечивается.

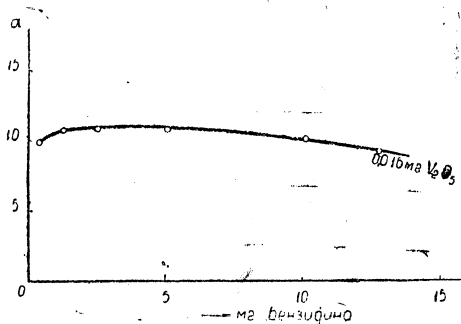


Рис. 2

В химическом анализе минералов, руд и горных пород из всех мешающих веществ приходится иметь в виду возможное присутствие в растворе хроматов, манганатов и четырехвалентного церия, однако, их влияние легко может быть устранено путем восстановления солью Мора и нитритом натрия, избыток которого затем связывается добавлением мочевины.

Остальные элементы, дающие окрашенные ионы, могут быть отделены путем осаждения ванадия совместно с железом купферроном.

Микроколориметрическое определение ванадия в минералах 85

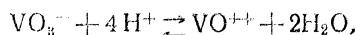
В ряде руководств по аналитической химии указывается, что нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы V^{V}/V^{IV} равен +1,24 вольта; согласно же последним исследованиям Ферстера и Беттгера [15], Смита и Гетца [16], а также Сырокомского и Антропова [17], в 1 н. серной кислоте при 18° и при соотношении $\frac{[VO_3^-]}{[VO^{++}]} = 1$, нормальный потенциал этой системы равен +1,006 вольта. Следовательно, в 1 н. кислоте $E_V^0 - E_{\text{бензидин}}^0 = 0,09$ вольта, а поэтому окисления бензидина не должно происходить.

С увеличением концентрации кислоты потенциал сильно возрастает и по уравнению, выведенному Сырокомским и Антроповым, он становится равным:

$$E = 0,97 + 0,0173 \text{ н. } H_2SO_4.$$

Так, например, в 10 н. кислоте E достигает +1,14 вольта, т. е. потенциал становится больше требуемой величины (см. табл. 1) на 0,07 вольта, а $E_V^0 - E_{\text{бензидин}}^0 = 0,22$ вольта, и, следовательно, при такой концентрации кислоты бензидин должен окисляться, что подтверждается экспериментальными данными.

Повышение потенциала зависит от участия в реакции ионов водорода:



как это вытекает из уравнения:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[VO_3^-]}{[VO^{++}]} \cdot [H^+]^4.$$

Кроме того, рост потенциала связан также и с образованием комплексных ионов.

Окислительный потенциал зависит также и от молярной концентрации в растворе ванадат-ионов.

В слабокислых и сильно разбавленных растворах $E_V^0 < E_{\text{бензидин}}^0$, а поэтому бензидин не реагирует, и только после прибавления в раствор больших количеств ванадиевой соли появляется синее окрашивание и такого же цвета осадок.

При выполнении реакции в фосфорнокислой среде высокая концентрация кислоты, как было сказано, способствует повышению окислительного потенциала пентавалентного ванадия, вследствие увеличения концентрации водородных ионов и образования ненасыщенной фосфорнованадиевой гетерополиокислоты и приводит к уменьшению образующихся в результате восстановления ионов VO^{++} , благодаря связыванию их в мало диссоциирующий фосфатный комплекс и, таким образом, отношение $\frac{[VO_3^-]}{[VO^{++}]}$ сохраняется в течение всего процесса больше 1.

С другой стороны, высокая концентрация фосфорной кислоты создает наилучшие условия для образования желтого продукта окисления бензидина.

Органические растворители: бензол, хлороформ, этиловый эфир, четыреххлористый углерод и изоамилловый спирт не экстрагируют желтого соединения.

Аналогичную реакцию с бензидином в растворе фосфорной кислоты дают только те соединения, у которых окислительно-восстано-

циальные условия и в результате реакции образуются интенсивно окрашенные продукты [10, 11].

Как известно, бензидин является индикатором на определенный окислительный потенциал, в слабнокислой или щелочной среде он не-обратимо окисляется рядом окислителей до синего мерихиноидного соединения [9], и это хорошо известное свойство нашло широкое применение в качественном анализе. Что же касается использования реакции образования бензидиновой сини в колориметрическом анализе, то она не получила практического применения, вследствие малой устойчивости образующихся синих продуктов*.

В концентрированных кислотах, в частности, в 10 н. фосфорной кислоте, бензидин окисляется до желтого соединения, обладающего весьма интенсивной окраской**. Для того, чтобы такая реакция имела место, необходима некоторая разность потенциалов между неорганической и органической системами при условии, что

$$E_{\text{неорг.}}^0 > E_{\text{орг.}}^0$$

По данным Кульберга [10, 11], эта реакция может быть выражена формулой:

$$(E_{\text{неорг.}}^0 - E_{\text{орг.}}^0) \geq \frac{0,059}{mn} \lg K \text{ (при pH-const),}$$

где m и n соответственно указывают число электронов органической и неорганической систем, участвующих в реакции, K —константа равновесия реакции. Таким образом, если принять, что при окислении бензидина $m = 2$, а $K = 10^{-5}$, то, подставляя это значение в уравнение, получаем:

$$(E_{\text{неорг.}}^0 - E_{\text{орг.}}^0) \geq \frac{0,15}{n}.$$

Так как окислительный потенциал бензидина в сильно кислом растворе равен +0,92V, то для того, чтобы произошло его окисление неорганической системой, необходимо, чтобы ее потенциал был равен или выше величин***, приведенных в столбце 3-м табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

n	$E_{\text{неорг.}}^0 - E_{\text{орг.}}^0$	$E_{\text{неорг.}}$
1	0,15	$\geq +1,07$
2	0,075	$\geq +0,995$
3	0,050	$\geq +0,970$
4	0,038	$\geq +0,958$
5	0,030	$\geq +0,950$

* Окисление *o*-толидина при pH=4 дает более стабильное мерихиноидное соединение [10]; однако, эта реакция для определения ванадия не пригодна, так как при такой низкой концентрации водородных ионов малые количества ванадия не окисляют *o*-толидина.

** Детальные исследования Михаэлиса [13] показали, что строение продуктов окисления бензидина и его дериватов не может считаться точно установленным; несомненным является лишь наличие мерихиноидной связи в синих и зеленых соединениях.

*** Вальден, Гаммет и Чапман [14] считают, что эта разница должна быть по крайней мере 0,19 V.

50X1-HUM

Т. XVII, № 1—2 ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ 1944

50X1-HUM

МИКРОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В МИНЕРАЛАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ ПРИ ПОМОЩИ БЕНЗИДИНА

И. П. Алимарин

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

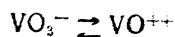
Применяемые в макроанализе колориметрические методы определения ванадия, основанные на реакциях образования надванадиевой кислоты [1], фосфорванадиеволибденового комплекса [2], фосфорванадиевовольфрамового комплекса [3, 4, 5], купферроната ванадия [6] или окисления диметилпарафенилендиамина [7, 8] и ряда других, мало пригодны для микроопределения небольших количеств этого элемента в минералах, горных породах и рудах, вследствие недостаточно высокой их чувствительности или малой специфичности и устойчивости образующейся окраски.

Нижний предел концентрации пятиокси ванадия в растворе, при которой еще заметна окраска образующегося соединения, почти у всех перечисленных реакций не превышает 1 : 400 000, т. е. при работе с навесками примерно в 10 мг и при применении объема испытуемого раствора в 5 мл этими методами может быть определено не менее 0,10—0,15% пятиокси ванадия.

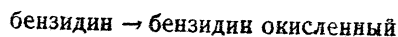
Между тем очень часто возникает необходимость определения небольших количеств ванадия в минералах, изверженных и метаморфических горных породах, глинах, песчаниках и особенно в железных рудах, в которых содержание его большей частью не превышает нескольких десятых процента.

В результате поисков наиболее подходящей цветной реакции для количественного микро- и полумикроколориметрического определения ванадия, нами было установлено, что для этой цели вполне пригодна реакция пентавалентного ванадия с бензидином в концентрированной фосфорной кислоте, в результате которой образуется интенсивно желтое окрашивание, позволяющее обнаружить присутствие ванадия при разбавлении 1 : 5 000 000 или 0,0002 мг 1 мл*.

Эта реакция основана не на специфическом взаимодействии ванадат-иона с бензидином, а на определенном соотношении окислительно-восстановительных потенциалов неорганической и органической систем:



и



Подобного рода реакции в ряде случаев с успехом используются для колориметрического анализа при условии, если подобраны спе-

* Вместо бензидина можно также применять о-толидин, который в этих условиях дает аналогичное устойчивое желтое окрашивание. Другие ароматические амины, как, например, дифениламин [9], хотя и дают в кислой среде цветные реакции, тем не менее они менее пригодны для колориметрического анализа, вследствие малой устойчивости образующихся окрашенных продуктов и сравнительно быстрого пере-

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Алимарин и Т. Кузнецов, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам анализа, изд. АН СССР (1950).
2. Г. Бутенко и Г. Беклешова, Заводская лаборатория, XVI, 6, 650 (1950).
3. Е. Скобеев, Л. Беренблюм и Н. Атаманенко, Заводская лаборатория, XIV, 2, 131 (1948).
4. Е. Гаррис и Линдсей, Аналист, 76, 647—650 (1951).
5. И. Кольтгоф и Д. Мэй, Индастриэл энд инжиниринг кемистри, Аналитикл Эдишн, 3, 208 (1946).
6. И. Алимарин и Б. Фрид, Заводская лаборатория, IX, 10—12, 1217 (1940).
7. Б. Фрид, Заводская лаборатория, XI, 1, 17 (1945).

минерала или руды сплавляли с пиросульфатом калия. При большом содержании кремневой кислоты навеску предварительно обрабатывали

Определение ванадия в присутствии хрома проводили следующим путем: вначале оба элемента восстанавливали на холоду солью Мора, затем ванадий окисляли перманганатом калия и заканчивали анализ, как при определении одного ванадия.

В табл. 10 приведены результаты амперометрического определения ванадия в руде.

Таблица 10

Результаты амперометрического определения ванадия в руде

(содержание V_2O_5 0,81%)

Навеска мг	Найдено V_2O_5 %	Расхождение %
20	0,79	-0,02
20	0,81	0,00
12	0,82	+0,01
10	0,82	+0,01
10	0,83	+0,02

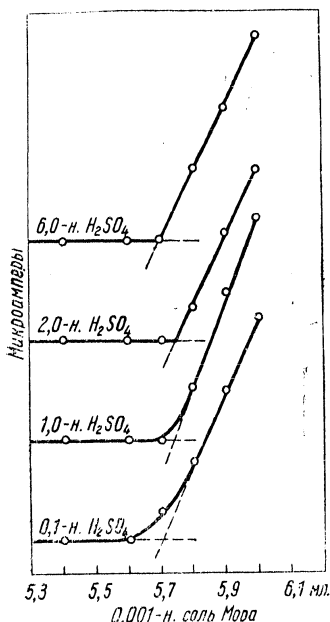


Рис. 13. Кривые амперометрического титрования 0,0001-н. раствора NH_4VO_3 при различной концентрации H_2SO_4

серной и плавиковой кислотами, затем остаток сплавляли с пиросульфатом калия. Сплав переносили в коническую колбу и прибавляли серную кислоту в таком количестве, чтобы ее концентрация находилась в пределах 0,1—0,5-н. Затем ванадий окисляли на холоду избытком перманганата калия до получения слабо розовой окраски, не исчезающей в течение нескольких минут. Избыток введенного перманганата калия разрушали, прибавляя по каплям 0,2%-ный раствор нитрита натрия, и вслед за этим добавляли 0,5 г мочевины и титровали весь раствор. Или же переливали жидкость в мерную колбу, доводили до метки серной кислотой, перемешивали и отбирали для титрования аликвотные части.

Выводы

1. Применение платинового микроэлектрода, который можно поляризовать вплоть до выделения кислорода, позволяет проводить разнообразные объемные микроопределения, основанные на реакциях окисления и восстановления.

2. Показано, что для каждой окислительно-восстановительной системы необходимо определять разность потенциалов, при которой получают полярограммы с хорошо выраженной областью диффузионного тока.

3. Установлено влияние длины платинового электрода, скорости его вращения, а также концентрации серной кислоты на точность и воспроизводимость микроопределения железа, хрома и ванадия.

4. Разработаны быстрые и точные методы амперометрического микроопределения железа, хрома и ванадия в минералах, рудах и горных породах.

местного присутствия раствор окисляли, как описано выше, и титровали их сумму. Затем определяли ванадий и из количества миллилитров, пошедших на титрование обоих элементов, вычитали число миллилитров соли Мора, пошедшее на определение ванадия, и по разности определяли содержание хрома.

Таблица 7
Результаты амперометрического микроопределения хрома в горных породах

Название образца	Навеска мг	Содержание Cr_2O_3 , %	Найдено Cr_2O_3 , %	Ошибка %
Анортозит	50	0,08	0,09	+0,01
То же	50	0,08	0,08	0,00
Перидотит	5	0,55	0,55	0,00
То же	5	0,55	0,57	+0,02
» »	5	0,55	0,64	+0,09
» »	5	0,55	0,63	+0,08
» »	3	0,55	0,61	+0,06
Титаномагнетит	10	0,57	0,57	0,00*
То же	10	0,57	0,53	-0,04*
Хромит	2	54,61	54,20	-0,41
То же	2	54,61	54,47	-0,14

* По разности.

Хром от ванадия можно отделять также электролизом на микрортутном катоде [7] перед тем, как проводить их амперометрическое определение.

Определение ванадия

Так как содержание ванадия в силикатных минералах и рудах невелико, то представлялось интересным изучить возможность применения метода амперометрического титрования для определения этого элемента.

Аналогично хрому, ванадий может быть определен титрованием солью Мора.

Для проверки точности и чувствительности метода применялся 0,001-н. стандартный раствор ванадата аммония, приготовленный растворением точной навески соли, высушенной при 110°, в 0,1-н. серной кислоте.

Установка титра соли Мора производилась по этому раствору вана-

дата аммония обычным титрованием в присутствии индикатора фенилантрапиновой кислоты [3] и амперометрически. В табл. 8 приведены результаты титрования.

Таблица 8

Результаты амперометрического микроопределения ванадия в растворе ванадата аммония титрованием солью Мора в 0,1-н. серной кислоте

Нормальность раствора NH_4VO_3	Взято V_2O_5 , мг	Нормальность раствора соли Мора	Найдено V_2O_5 , мг	Ошибка мг
$1 \cdot 10^{-5}$	0,045	$1 \cdot 10^{-4}$	0,045	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,045	$1 \cdot 10^{-4}$	0,045	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,045	$1 \cdot 10^{-4}$	0,045	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,455	$1 \cdot 10^{-3}$	0,453	-0,002
$1 \cdot 10^{-4}$	0,455	$1 \cdot 10^{-3}$	0,456	+0,001
$1 \cdot 10^{-4}$	0,455	$1 \cdot 10^{-3}$	0,455	0,000
$1 \cdot 10^{-3}$	4,547	$1 \cdot 10^{-2}$	4,519	-0,028
$1 \cdot 10^{-3}$	4,547	$1 \cdot 10^{-2}$	4,519	-0,028
$1 \cdot 10^{-3}$	4,547	$1 \cdot 10^{-2}$	4,536	-0,011

При амперометрическом титровании ванадия, в отличие от хрома, кислотность раствора практически не влияет на положение эквивалентной точки. Это может быть иллюстрировано кривыми на рис. 13. Результаты титрования ванадия в растворах, содержащих различную концентрацию серной кислоты, приведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты амперометрического микроопределения ванадия титрованием солью Мора при различной концентрации серной кислоты (взято 0,455 мг V_2O_5)

Нормальность H_2SO_4	Найдено V_2O_5 , мг	Ошибка мг
0,1	0,453	-0,002
1,0	0,456	+0,001
2,0	0,459	+0,004
6,0	0,453	-0,002

Для определения ванадия в различных объектах применялся следующий ход анализа: микронавеску

в растворе. На рис. 12 показаны кривые титрования при различной концентрации серной кислоты. Только в 0,1-н. растворе полученные результаты точно совпадают с обычным

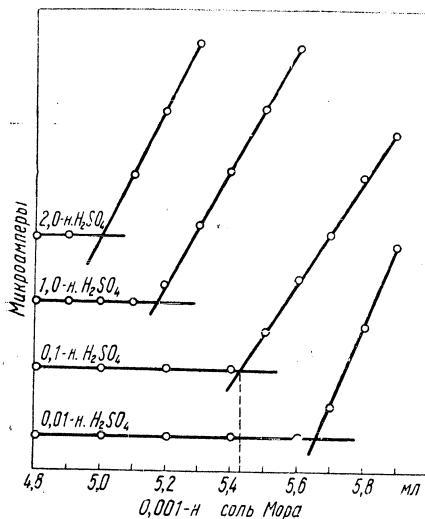


Рис. 12. Кривые амперометрического титрования 0,0001-н. раствора $K_2Cr_2O_7$ при различной концентрации H_2SO_4 .

титрованием по индикатору фе-нилантраниловой кислоте. В 0,01-н. растворе серной кислоты результаты были завышенные, а в 1—2-н. — заниженные (табл. 6). Это же отмечается и в работе Г. Бутенко и Г. Беклешовой [2].

Таблица 6

Результаты амперометрического микроопределения хрома в бихромате калия солью Мора при различной концентрации серной кислоты (взято 0,127 мг Cr_2O_3)

Нормальность H_2SO_4	Найденно Cr_2O_3 мг	Ошибка мг
0,01	0,132	+0,005
0,01	0,132	+0,005
0,1	0,127	0,000
0,1	0,127	0,000
0,1	0,129	+0,002
1,0	0,120	-0,007
1,0	0,120	-0,007
1,0	0,119	-0,008
2,0	0,109	-0,018
2,0	0,115	-0,012
2,0	0,117	-0,010

Для микроопределения хрома в минералах и рудах навеску, в случае большого содержания кремневой кислоты, обрабатывали серной и плавиковой кислотами. Остаток сплавляли с пиросульфатом калия. При малом содержании кремневой кислоты навеску прямо сплавляли с пиросульфатом калия, сплав растворяли в воде и к раствору добавляли столько серной кислоты, чтобы ее концентрация была 0,1-н. К раствору добавляли несколько капель 5%-ного нитрата серебра и 0,2—0,5 г персульфата аммония.

Раствор кипятили до разрушения персульфата аммония, затем часовое стекло и стенки колбы обмывали водой и жидкость кипятили еще 5 мин. Если образец содержал марганец, что видно по окраске, то после охлаждения прибавляли по каплям при помешивании 0,2%-ный раствор нитрата натрия до обесцвечивания (избегая избытка) и тотчас добавляли 0,5 г мочевины. Раствор переносили в мерную колбу, доводили до метки водою, перемешивали и проводили титрование аликвотных частей. Титрование первой аликвотной части позволяет установить нужную чувствительность гальванометра и концентрацию соли Мора. Это предварительное определение необходимо в том случае, когда ничего не известно о содержании хрома в образце.

Ввиду того, что в анализируемом растворе присутствовали ионы серебра, солевой ключ заполняли насыщенным раствором сульфата калия.

В табл. 7 приведены результаты амперометрического определения хрома в различных объектах.

Разложение навески проводилось сплавлением с содой и несколькими крупинками перекиси натрия. В этом случае сплав выщелачивали водой, нейтрализовали серной кислотой, прибавляли необходимый избыток кислоты и перекись разрушали прибавлением по каплям перманганата калия.

Так как ванадий мешает определению хрома, то в случае их сов-

Таблица 2

Результаты амперометрического микроопределения железа в соли Мора титрованием ванадатом аммония

Нормальность раствора соли Мора	Взято Fe мг	Нормальность раствора NH_4VO_3	Найдено FeO мг	Ошибка мг
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,162	-0,003
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,165	0,000
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,165	0,000
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,164	-0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,166	+0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,166	+0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,164	-0,001
$5 \cdot 10^{-5}$	0,165	$5 \cdot 10^{-4}$	0,166	+0,001
$5 \cdot 10^{-4}$	0,165	$5 \cdot 10^{-3}$	0,165	0,000
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,632	-0,015
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,618	-0,029
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,611	-0,036
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,654	+0,007
$5 \cdot 10^{-4}$	1,647	$5 \cdot 10^{-3}$	1,618	-0,029

Таблица 3

Результаты амперометрического микроопределения железа в соли Мора титрованием ванадатом аммония при различной концентрации серной кислоты (взято 0,165 мг FeO)

Нормальность H_2SO_4	Найдено FeO мг	Ошибка мг
0,1	0,162	-0,003
0,1	0,165	0,000
0,1	0,165	0,000
1,0	0,164	-0,001
1,0	0,166	+0,001
1,0	0,165	0,000

Таблица 4

Результаты амперометрического микроопределения окиси железа в рудах

Название образца	Навеска мг	Содержание Fe_2O_3 %	Найдено Fe_2O_3 %	Ошибка %
Анортозит	20	5,86	5,83	-0,03
То же	20	5,86	5,78	-0,08
Титаномагнетит	3	76,72	76,73	+0,01
То же	3	76,72	76,39	-0,33
» »	3	76,72	76,52	-0,20

лоты, чтобы кислотность была 2-н. и восстанавливали железо в микро-редукторе металлическим висмутом [6]. Раствор собирали в мерную колбу емкостью 10—25 мл, редуктор промывали 3—4 раза 2-н. серной кислотой и для титрования брали аликвотные части.

Определение хрома

Для изучения амперометрического титрования хрома применялся 0,001-н. раствор бихромата калия в 0,1-н. серной кислоте. Более слабые растворы готовились разбавлением 0,1-н. серной кислотой. Титр раствора соли Мора устанавливался по бихромату калия в присутствии индикатора фенилантрапиновой кислоты. Амперометрическое микротитрование проводилось так же, как и при определении железа.

В табл. 5 приведены результаты титрования стандартного раствора бихромата калия.

Таблица 5

Результаты амперометрического микроопределения хрома в растворе бихромата калия титрованием солью Мора

Нормальность раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Взято Cr_2O_3 мг	Нормальность раствора соли Мора	Найдено Cr_2O_3 мг	Ошибка мг
$5 \cdot 10^{-5}$	0,064	$5 \cdot 10^{-4}$	0,064	0,000
$5 \cdot 10^{-5}$	0,064	$5 \cdot 10^{-4}$	0,064	0,000
$5 \cdot 10^{-5}$	0,064	$5 \cdot 10^{-4}$	0,064	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-4}$	0,127	$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	0,000
$1 \cdot 10^{-3}$	0,127	$1 \cdot 10^{-2}$	0,128	+0,001
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,270	+0,004
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,270	+0,004
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,264	-0,002
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,261	-0,005
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,263	-0,003
$1 \cdot 10^{-3}$	1,266	$1 \cdot 10^{-2}$	1,258	-0,008

Большое влияние на точность титрования бихромата калия солью Мора оказывает концентрация кислоты

трилиновой кислоты, как это было описано нами ранее [6].

Титрование проводилось растворами бихромата калия или ванадата аммония в 0,1-н. серной кислоте, концентрация которых была в 10 раз больше концентрации титруемого раствора.

5—10 мл соли Мора вносили в микрососуд для титрования и в нужном положении помещали платиновый электрод и солевой ключ, соединяющий с насыщенным каломельным электродом; включали постоянный ток от аккумулятора и с помощью потенциометра создавали напряжение $+1,0$ в по отношению к насыщенному каломельному электроду (см. рис. 5); затем включали мотор, вращающий электрод. После этого прибавляли титрованный раствор бихромата калия или ванадата аммония. Если было известно примерное

ний, дающих изменение тока до и после точки эквивалентности. Таким способом были оттитрованы растворы соли Мора различной концентрации (рис. 11).

Так как диффузионный ток пропорционален концентрации, то по мере прибавления окислителя происходит окисление двухвалентного железа и соответственное уменьшение силы тока. В тот момент, когда все железо окислено, ток становится равным нулю. Воспроизводимость нахождения эквивалентной точки хорошая. В табл. 1 и 2 приведены результаты титрования соли Мора бихроматом калия и ванадатом аммония.

Таблица 1

Результаты амперометрического микроопределения железа в соли Мора титрованием бихроматом калия

Нормальность раствора соли Мора	Ванто FeO мг	Нормальность раствора $K_2Cr_2O_7$	Найдено FeO мг	Ошибка мг
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,033	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,033	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,033	0,000
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	$1 \cdot 10^{-4}$	0,032	-0,001
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,305	+0,003
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,323	+0,021
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,287	-0,015
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,305	+0,003
$1 \cdot 10^{-3}$	3,302	$1 \cdot 10^{-2}$	3,365	+0,003

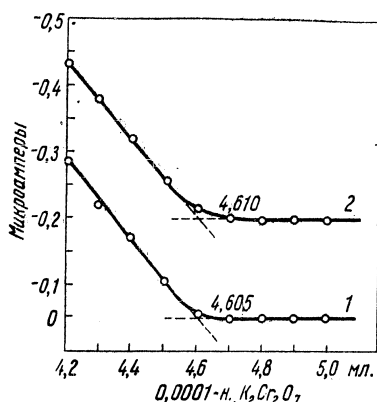


Рис. 11. Амперометрическое титрование $0,00001$ -н. раствора соли Мора $0,0001$ -н. раствором $K_2Cr_2O_7$. Кривые 1 и 2 показывают воспроизводимость результатов

содержание железа, то большую часть окислителя прибавляли сначала сразу, а затем вблизи эквивалентной точки по $0,1$ мл и записывали показания гальванометра. На миллиметровой бумаге наносили по ординате показания гальванометра, выраженные в микроамперах, а по абсциссе количество миллилитров бихромата калия или ванадата аммония. Точное количество находили в точке пересечения двух ли-

Изменение концентрации серной кислоты при титровании ванадатом аммония не отражается на результатах определения железа (табл. 3).

Метод амперометрического микроопределения железа был нами проверен на образцах минералов и руд и показал хорошие результаты (табл. 4).

Ход анализа заключался в следующем: навеску, взятую на микровесках, сплавляли в маленьком фарфоровом тигле с $0,5$ г пиросульфата калия. После обработки сплава водой к раствору, содержащему железо, прибавляли столько серной кис-

Изменение наклона кривых в зависимости от титрования растворами различной концентрации показано на рис. 9.

Амперометрическое титрование железа, хрома и ванадия

В литературе указывается [5], что вращающийся платиновый микроэлектрод пригоден для установления эквивалентной точки при титровании двухвалентного железа бихроматом калия и обратно.

Наши исследования подтвердили эти данные; кроме того, они показали возможность точного количественного микроопределения ванадия, хрома, церия, марганца и железа в минералах и рудах.

Определения основаны на том, что окислители VO_2^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{4+} и MnO_4^- в кислой среде в определенном интервале накладываемой разности потенциалов не дают электродной реакции. Например, кривая сила тока — напряжение для сернокислого раствора ванадата аммония

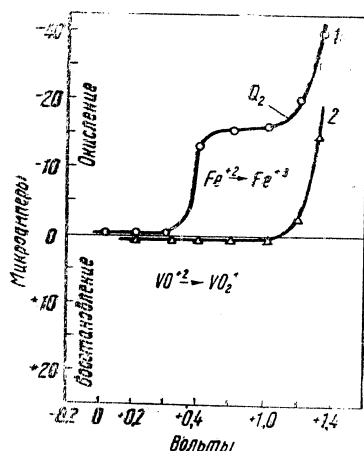


Рис. 10. Кривые зависимости силы тока от напряжения:

1 — 0,00005-н. раствор соли Мора в 0,1-н H_2SO_4 , 2 — 0,001-н. раствор NH_4VO_3 в 0,1-н. H_2SO_4

или бихромата калия показывает, что от +0,5 до +1,1 в. электродной реакции не наблюдается (рис. 10), в то время как двухвалентное желе-

зо окисляется и дает характерную волну (см. рис. 5 и 10).

Величина диффузионного тока пропорциональна концентрации железа в растворе. Следовательно, если на платиновом микроэлектроде создать разность потенциалов $+0,6 \div +1,0$ в и погрузить его в раствор окислителя, то ток не будет возникать и указатель гальванометра практически будет оставаться на нулевом делении. При добавлении восстановителя (например Fe^{2+}) возникновение тока будет наблюдаться, когда закончится восстановление окислителя и в растворе появится избыток ионов восстановителя.

Выбор необходимого потенциала, при котором затем проводится титрование, основывается на полученных вольтамперных кривых и на установлении пропорциональной зависимости величины диффузионного тока от концентрации окислителя или восстановителя.

Надо сказать, что электродные реакции окисления и восстановления на вращающемся платиновом электроде в анодной области изучены очень мало. Исследование поляризации и деполяризации твердого электрода путем прямой и обратной съемки кривых в ряде случаев не показывает совпадений полярограмм.

Практически было найдено, что для определения ванадия и хрома титрованием солью Мора можно пользоваться напряжением в интервале $+0,6 \div +1,1$ в; для определения церия и марганца около $+1,0$ в. Более высокий потенциал применять нельзя, так как уже при $+1,2 \div +1,4$ в на электроде начинает выделяться кислород (см. рис. 10).

Определение железа

Амперометрическое титрование железа производилось бихроматом калия или ванадатом аммония. Для этой цели применялся раствор соли Мора в 0,1-н. серной кислоте. Стандартный раствор соли Мора устанавливался по точной навеске бихромата калия или ванадата аммония в присутствии индикатора фенилан-

новится непригодным, и тогда рекомендуется пользоваться электромагнитной вибрационной мешалкой [4].

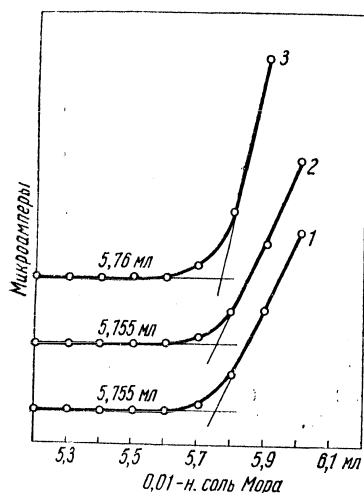


Рис. 7. Влияние скорости вращения электрода на определение эквивалентной точки при титровании 0,001-н. $K_2Cr_2O_7$ 0,01-н. раствором соли Мора: 1 — 900 об/мин, $S = 1/25$; 2 — 600 об/мин, $S = 1/25$; 3 — 900 об/мин, $S = 1/10$.

Эффект разбавления

Для уменьшения поправки на разбавление при амперометрическом микротитровании применяются титрованные растворы, в 10—20 раз более концентрированные, чем титруемый. Этот эффект разбавления учитывается внесением поправки по известной формуле

$$i_{корр} = i_{изм} \cdot \frac{V + v}{V},$$

где V — исходный объем титрованного раствора, v — объем добавленного раствора.

Серия опытов показала, что если точки ложатся на прямой линии, то нет необходимости вносить поправку на разбавление; в этом случае с изменением концентрации рабочего раствора меняется лишь наклон кривой. Угол между кривой и осью абсцисс будет тем меньше, чем ближе концентрация титрованного раствора к титруемому. На рис. 8 приведена кривая титрования 0,001-н. раствора бихромата калия 0,001-н. раствором

соли Мора. Пунктирная линия соответствует внесенной поправке на разбавление.

Таким образом, преимущество титрования более концентрированными

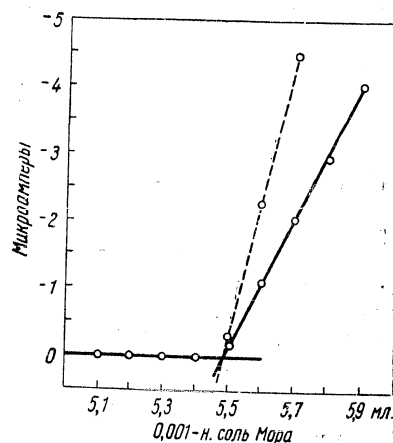


Рис. 8. Амперометрическое титрование 0,001-н. раствора $K_2Cr_2O_7$ в 0,1-н. H_2SO_4 . Пунктирная линия — после внесения поправки на разбавление

растворами заключается в том, что не нужно вносить поправку на изменение силы тока, связанную с разбавлением, и получающийся мень-

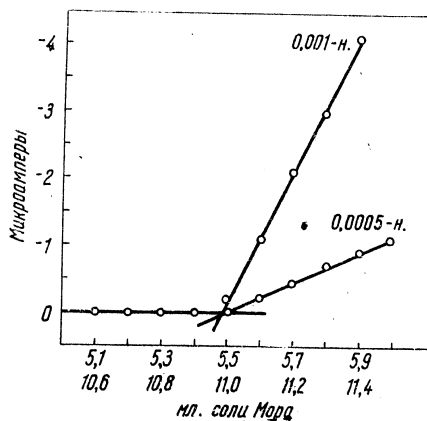


Рис. 9. Зависимость угла наклона кривой от концентрации соли Мора при титровании 0,001-н. раствора $K_2Cr_2O_7$

ший угол наклона кривой дает возможность более точно устанавливать графически эквивалентную точку.

пирографа с зеркальным гальванометром чувствительностью $2,4 \cdot 10^8$ а. Титрование велось из микробюретки емкостью 10 мл. Точность измерения объема равнялась $\pm 0,002$ мл.

Влияние различных факторов на результаты микротитрования

Длина электрода

Одним из главных факторов, влияющих на результаты титрования, является размер электрода. Судя по литературным данным, высота диффузионной волны возрастает с увеличением длины платиновой проволоки электрода [3].

Для выяснения наилучших условий титрования были поставлены опыты по получению кривых сила тока — напряжение и кривых титрования с электродами различной длины. Исследования проводились с раствором соли Мора и бихромата калия в 0,1-н. серной кислоте. Полученные кривые показаны на рис. 5

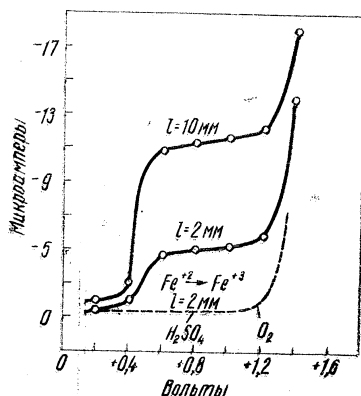


Рис. 5. Зависимость величины диффузионного тока от длины платинового микроэлектрода: сплошные кривые — 0,00065-н. раствор соли Мора в 0,1н. H_2SO_4 ; пунктирные — 0,1н. раствор H_2SO_4 .

и 6. Как и следовало ожидать, с увеличением длины электрода высота волны диффузионного тока увеличивается. При работе с маленьким электродом (порядка 1—2 мм) высота волны для сильно разбавленных растворов получается небольшой, поэтому эквивалентную точку

определить трудно. В этом случае требовалось значительное увеличение чувствительности гальванометра, что при сильно разбавленных растворах отражалось на характере диффузионной волны. Наилучшие

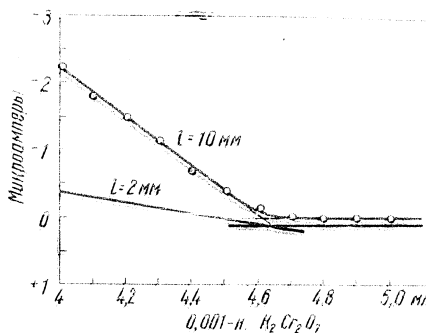


Рис. 6. Амперометрическое титрование 0,001-н. раствора соли Мора в 0,1-н. H_2SO_4 .

результаты титрования были получены с электродом длиной около 10 мм и диаметром 0,5 мм.

При титровании растворов с высокой концентрацией определяемого иона (порядка 0,002-н) можно пользоваться более коротким электродом.

Скорость вращения электрода

Влияние скорости вращения электрода на характер кривых и эквивалентную точку было нами изучено при титровании 0,001-н. раствора бихромата калия в 0,1-н. серной кислоте 0,01-н. раствором соли Мора при различных скоростях вращения электрода длиной 10 мм.

Как видно из кривых титрования (рис. 7), изменение скорости вращения от 600 до 900 об/мин не оказывает сколько-нибудь заметного смещения эквивалентной точки, а поэтому нет необходимости применять синхронный мотор, рекомендуемый рядом исследователей. Указанная скорость обеспечивает также хорошее перемешивание жидкости во время титрования.

В тех случаях, когда приходится работать с очень малыми объемами, данный способ перемешивания ста-

новая проволока. Периодически платиновый электрод протирался кусочком ткани. При очень долгом упо-

трубку, с одного конца которой впаивалась пластинка из плотной фильтрующей стеклянной массы (рис. 2).

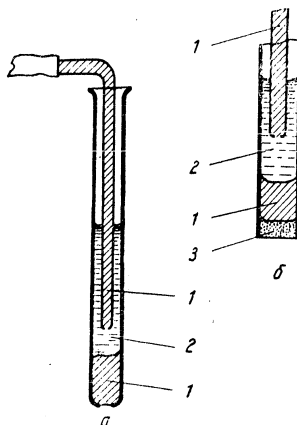


Рис. 2. Солевой ключ с предохранительной трубкой (1 — агар-агар + электролит, 2 — электролит, 3 — пористая стеклянная пластинка); а — с агар-агаровой пробкой; б — с пористой стеклянной пластинкой

треблении он промывался горячей азотной кислотой.

Сравнительный и индикаторный электроды соединялись через соле-

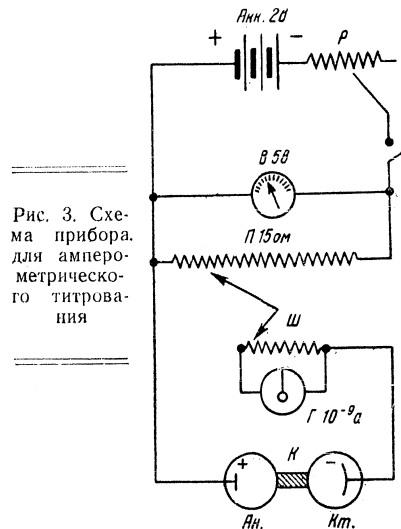
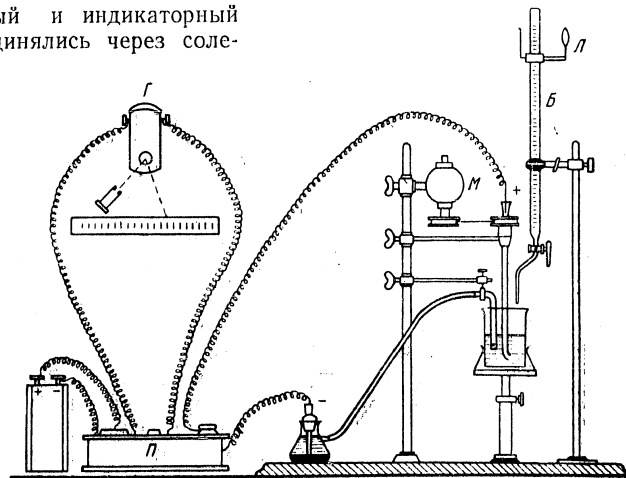


Рис. 3. Схема прибора для амперометрического титрования

В эту трубку наливался насыщенный раствор хлорида калия, который время от времени заменялся свежим. В качестве электрода сравнения применялся каломельный

Рис. 4. Общий вид установки для амперометрического титрования с вращающимся платиновым микроэлектродом



вой ключ, наполненный агар-агаром в насыщенном растворе хлорида калия. При титровании, для предохранения элемента от загрязнения стеклянная трубка с агар-агаром вставлялась в другую стеклянную

электрод с насыщенным раствором хлорида калия.

Применявшаяся схема прибора и установка для титрования показаны на рис. 3 и 4. Измерения тока проводились при помощи визуального по-

И. П. АЛИМАРИН и Б. И. ФРИД

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И ВАНАДИЯ В МИНЕРАЛАХ, РУДАХ и ГОРНЫХ ПОРОДАХ

(Всесоюзный институт минерального сырья)

Амперометрический метод определения эквивалентной точки в объемном анализе получил за последние годы довольно широкое применение в практике лабораторий. Этот метод может быть применен к реакциям нейтрализации, осаждения, комплексообразования и к реакциям окисления и восстановления.

Преимущество амперометрического метода по сравнению с потенциометрическим и индикаторными заключается в его высокой чувствительности к изменению концентрации одного из реагирующих веществ. Метод дает возможность применять растворы концентрацией 10^{-3} н. и ниже, и поэтому он особенно пригоден для микро- и ультрамикроанализа.

В качестве индикаторного электрода чаще всего используется ртутный капаящий катод, однако для реакций окисления и восстановления более удобным является вращающийся или вибрирующий микроэлектрод из платины [1, 2]. Следует отметить, что применение твердых электродов в полярографическом и амперометрическом анализе получает все большее и большее распространение.

Метод амперометрического титрования с использованием вращающегося платинового электрода несколько лет назад был нами с успехом применен для микрохимического анализа минералов. Позже И. Алимарин и Т. Кузнецов [1], а затем Г. Бутенко и Г. Беклешова [2] применили его в макроанализе для определения марганца, хрома, ванадия и железа в сталях и чугунах.

В настоящей работе кратко излагаются методы амперометрического определения железа, хрома и ванадия в минералах и горных породах, а также результаты изучения влияния некоторых факторов на точность и воспроизводимость микротитрования окислителей и восстановителей.

Аппаратура для амперометрического титрования

Вращающийся платиновый микроэлектрод, служащий индикаторным, был изготовлен из толстостенной стеклянной трубки, с одного конца которой вплавлялась платиновая проволока длиной 10 мм и диаметром 0,5 мм. На расстоянии 10 мм от

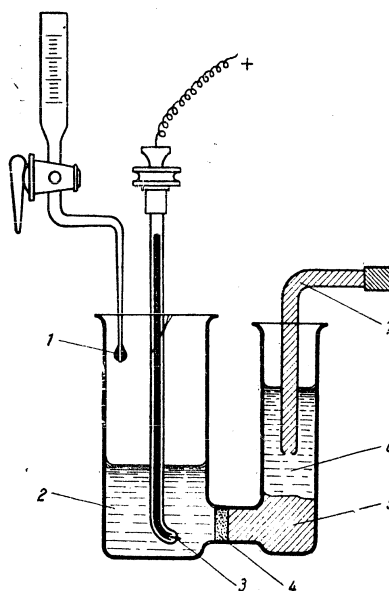


Рис. 1. Сосуд для микротитрования с вращающимся платиновым микроэлектродом:

1 — воск; 2 — титруемый раствор; 3 — платиновый электрод; 4 — стеклянная пористая пластинка; 5 — агар-агар+электролит; 6 — электролит; 7 — агар-агар+KCl

запаянного конца трубка для удобства перемешивания при титровании сгибалась под тупым углом. Внутрь стеклянной трубки наливалось немного ртути для осуществления контакта (рис. 1).

Поверхность платинового электрода должна быть блестящей, поэтому для его изготовления применялась